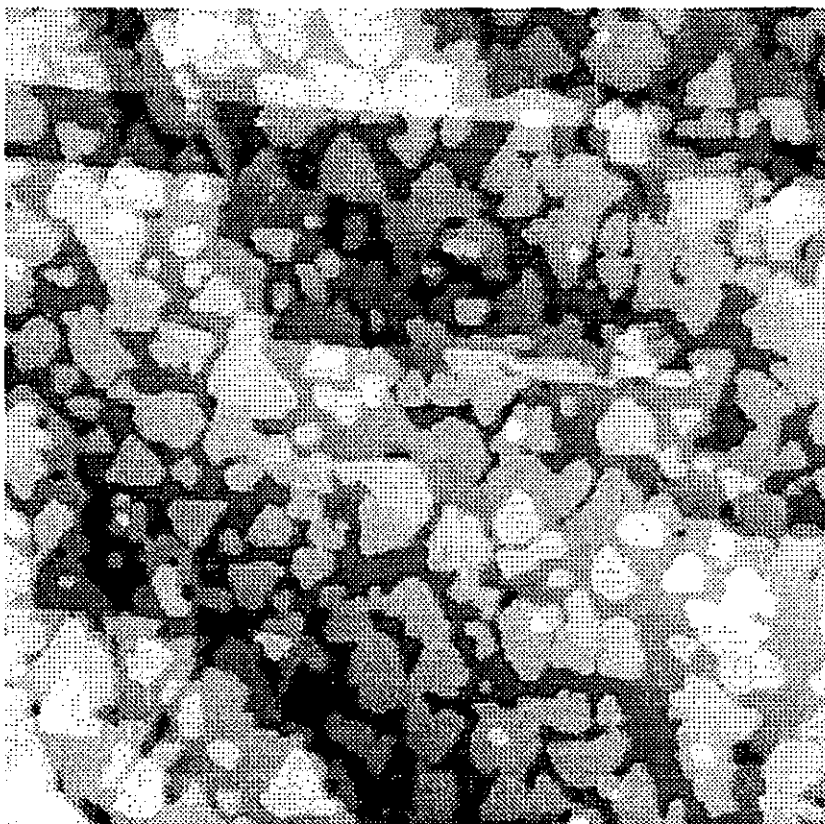


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA MADRID  
13.10.98 008889  
REGISTRO GENERAL  
ENTRADA

**Cristalografía y morfología de películas  
delgadas epitáxicas de Co y Cu crecidas  
sobre Cu(111) con y sin Pb como  
surfactante.**

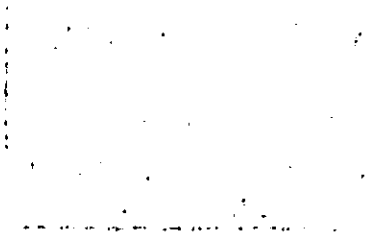
SC  
C  
1669



R.B.C 67.711

UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA DE  
MADRID  
BIBLIOTECA

Memoria presentada por  
José Emilio Prieto de Castro  
para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas.  
Dpto. de Física de la Materia Condensada  
Universidad Autónoma de Madrid  
Madrid, 1998



*A Silvia*

Portada: Imagen STM de 2.7 monocapas de Co depositadas sobre  $(4\times 4)\text{Pb/Cu}(111)$ .  
El tamaño es de  $1000\times 1000\text{\AA}^2$ .

Director de tesis: Prof. Rodolfo Miranda Soriano (Universidad Autónoma de Madrid)



# Índice General

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>7</b>
1.1	Materiales . . . . .	7
1.1.1	Nuevos materiales magnéticos . . . . .	8
1.1.2	Relación estructura-magnetismo . . . . .	13
1.1.3	Objetivos del trabajo . . . . .	15
1.2	Técnicas experimentales . . . . .	18
1.2.1	LEED . . . . .	19
1.2.2	STM . . . . .	21
	Bibliografía . . . . .	23
<b>2</b>	<b>Películas Co/Cu(111) y bicapas epitaxiales Cu/Co/Cu(111)</b>	<b>29</b>
2.1	Introducción . . . . .	29
2.1.1	Conocimiento previo del sistema Co/Cu(111) . . . . .	29
2.1.2	Procedimiento experimental . . . . .	33
2.2	Estructura de películas epitaxiales Co/Cu(111) . . . . .	35
2.2.1	1.5 MC Co/Cu(111) . . . . .	37
2.2.2	5 MC Co/Cu(111) . . . . .	42
2.2.3	Películas de recubrimientos intermedios . . . . .	46
2.3	Bicapas Cu/Co/Cu(111): Estructura y morfología . . . . .	50
2.3.1	Bicapa I: 3MC Cu/1.5MC Co/Cu(111) . . . . .	54
2.3.2	Bicapa II: 2 MC Cu/5 MC Co/Cu(111) . . . . .	61
2.3.3	Discusión . . . . .	65
2.4	Conclusiones . . . . .	69
	Bibliografía . . . . .	70
<b>3</b>	<b>Primeros estadios del crecimiento de Cu sobre Co(0001)</b>	<b>77</b>
3.1	Introducción . . . . .	77
3.2	La superficie Co(0001) . . . . .	79
3.3	Crecimiento Cu/Co(0001): espectroscopía Auger. . . . .	82
3.4	Crecimiento Cu/Co(0001): morfología y estructura . . . . .	86

3.4.1	Recubrimientos submonocapa . . . . .	87
3.4.2	2.7 MC Cu/Co(0001) . . . . .	92
3.4.3	1.25 MC Cu/Co(0001) . . . . .	94
3.5	Discusión . . . . .	97
3.6	Conclusiones . . . . .	100
	Bibliografía . . . . .	100
<b>4</b>	<b>Pb: un surfactante en el sistema {Co,Cu}/Cu(111)</b>	<b>103</b>
4.1	Introducción . . . . .	103
4.2	Pb/Cu(111) . . . . .	105
4.2.1	Primeros estadios del crecimiento de Pb sobre Cu(111) . . . . .	107
4.2.2	Estructura de la superficie (4×4) Pb / Cu(111) . . . . .	111
4.3	Crecimiento de Co sobre (4×4)Pb/Cu(111) . . . . .	119
4.3.1	Segregación superficial de Pb . . . . .	119
4.3.2	Morfología . . . . .	124
4.3.3	Estructura . . . . .	129
4.4	Bicapas Cu/Co sobre Pb/Cu(111) . . . . .	138
4.4.1	Morfología . . . . .	139
4.4.2	Estructura . . . . .	140
4.5	Homoepitaxia sobre Cu(111) con y sin surfactante . . . . .	145
4.5.1	Morfología sin surfactante: Cu/Cu(111) . . . . .	146
4.5.2	Morfología con surfactante: Cu/(4×4)Pb/Cu(111) . . . . .	150
4.5.3	Discusión . . . . .	155
4.6	Discusión general y conclusiones . . . . .	163
4.6.1	Conclusiones . . . . .	166
	Bibliografía . . . . .	168
<b>A</b>	<b>Apéndices</b>	<b>177</b>
A.1	Sistema experimental: Campana de ultra alto vacío . . . . .	177
A.2	LEED: Instrumentación y análisis de datos . . . . .	180
A.2.1	Instrumentación . . . . .	180
A.2.2	Cálculo de intensidades . . . . .	183
A.3	STM: Instrumentación . . . . .	189
A.4	Espectroscopía Auger: Calibración de recubrimientos . . . . .	190
A.4.1	Instrumentación . . . . .	191
A.4.2	Calibración de recubrimientos . . . . .	192
A.5	Preparación de muestras . . . . .	196
A.5.1	Preparación de sustratos . . . . .	196
A.5.2	Deposición de películas . . . . .	198
A.6	Acrónimos . . . . .	199

Bibliografía . . . . .	201
Lista de figuras	209
Lista de tablas	211
Lista de publicaciones	215
Agradecimientos	216



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Materiales

Los avances de la civilización han dependido siempre de la capacidad humana para servirse de los materiales adecuados a sus propósitos. Cuando los que existían en la Naturaleza no eran plenamente satisfactorios, se ha hecho necesario crearlos “artificialmente”. Muchas veces, los nuevos materiales han significado un cambio sustancial en la forma de vida respecto a épocas anteriores. Por ejemplo, hay períodos de la historia que reciben su nombre del material cuya tecnología se adquirió en ellos; se habla así de las Edades de Piedra, Bronce, Hierro... Otro ejemplo más reciente es el desarrollo de la tecnología de materiales como el acero, que posibilitaron la Revolución Industrial de los siglos XVIII y XIX y han transformado nuestras sociedades hasta darles muchas de sus características actuales.

Desde hace unas décadas se está dando en nuestro planeta una nueva “revolución” en los campos del procesamiento y almacenamiento de la información y las telecomunicaciones. Es evidente que esta revolución ha sido y está siendo posible gracias al desarrollo de la tecnología de varios tipos de materiales, entre los cuales los semiconductores y muy en particular, el silicio, desempeñan un papel fundamental por sus aplicaciones en electrónica y microelectrónica.

Sin embargo, no son los semiconductores los únicos materiales que están haciendo posible el crecimiento vertiginoso de la informática. Aunque no tan frecuentemente citados, los *materiales magnéticos* están determinando las prestaciones de los dispositivos relacionados con el almacenamiento de la información. Basta pensar en las cintas magnéticas y los discos magnéticos o magnetoópticos utilizados para el almacenamiento digital de la información, en los soportes magnéticos de audio y vídeo o en las bandas magnéticas de tarjetas identificadoras y de crédito. El mercado total anual de almacenamiento de información se estimó en 100.000 millones de dólares en 1994; de éste, el 60% lo forman los soportes magnéticos. Se esperaba un aumento en

un orden de magnitud durante los siguientes 3 años [Sim95].

Es manifiesta pues, la importancia del magnetismo desde el punto de vista tecnológico. Al mismo tiempo, por su interés fundamental, el magnetismo es un campo de investigación enormemente activo dentro de la Física de la Materia Condensada, pues nuestra comprensión de él es aún incompleta, a pesar de ser un fenómeno conocido desde hace miles de años. Sus orígenes se encuentran en la mecánica cuántica y en la relatividad y se trata de un fenómeno cooperativo en el que las correlaciones electrónicas son determinantes. Por ello, los modelos que consideran el comportamiento de una partícula en el campo promedio producido por las restantes son aproximaciones en general insuficientes, al contrario de otros sistemas de materia condensada como los metales no magnéticos, los aislantes y los semiconductores.

### 1.1.1 Nuevos materiales magnéticos

La miniaturización de los componentes es la causa del aumento espectacular de las prestaciones de los dispositivos microelectrónicos. Desde la fabricación del primer transistor en 1947, la velocidad de los circuitos ha venido creciendo exponencialmente como consecuencia principalmente de los avances en la tecnología de los circuitos integrados basados en silicio, que permiten miniaturizar los componentes e integrar así un número creciente de ellos en un único soporte. Lo mismo se puede decir de los medios de almacenamiento magnético de la información. La miniaturización ha llegado al extremo de que hoy se comercializan unidades de disco duro con capacidades de hasta 19 GBytes para ordenadores personales y es de esperar un mayor aumento en los próximos años, pues los límites físicos parecen aún lejanos [Sim95].

Existe pues, un gran interés en aumentar la densidad de almacenamiento en los soportes magnéticos. Mencionaremos aquí dos campos en los que se está investigando activamente con tal fin. Uno de ellos son los medios con anisotropía magnética perpendicular (PMA). En ellos, la dirección fácil de imanación es perpendicular al plano de la película, a diferencia de los medios convencionales en los que se encuentra contenida en dicho plano. Esto permite una reducción significativa del área necesaria para escribir un bit, pues se hace menor la extensión de las paredes de Bloch que separan dominios con distinta imanación. Sin embargo, la termodinámica favorece en general la orientación paralela de la imanación por efectos de anisotropía de forma. Pero en películas suficientemente delgadas pueden dominar contribuciones a la anisotropía de otros orígenes (por ejemplo, superficial, interfacial o cristalino) y propiciar el efecto de PMA [Koh93].

El otro campo es el de la tecnología de las cabezas lectoras de la información magnética. Aquí, los tradicionales dispositivos por inducción están siendo sustituidos cada vez más por los que hacen uso del fenómeno denominado magnetorresistencia (MR), que consiste en un cambio de la resistencia eléctrica del material al aplicar

un campo magnético. En estos dispositivos, la medida de la resistencia del material permite determinar la intensidad del campo al que está sometido.

Se comenzaron empleando materiales magnéticos “convencionales” como el “permalloy” ( $\text{Ni}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}$ ), que muestran un cambio relativo en su resistividad ( $\Delta R/R$ ) del orden del 2% a temperatura ambiente [Prz95]. Sin embargo, en los últimos años se ha descubierto un efecto de magnetorresistencia negativa (disminuye al aumentar el campo) [Bai88] que puede llegar hasta el 65% a temperatura ambiente [Par91] en materiales artificiales denominados *multicapas* magnéticas. Se ha dado en llamar a este fenómeno “magnetorresistencia gigante” (GMR). Las multicapas son heteroestructuras producidas por la deposición alternada de películas delgadas de al menos dos materiales distintos. Si la estructura de las películas es cristalina reciben también el nombre de *superredes*. Esta denominación quiere resaltar la presencia de un período o *superperíodo* impuesto artificialmente en el proceso de fabricación (los espesores de las capas) que se superpone o modula al período “natural” debido al orden cristalino de los componentes. Las superredes interesantes para aplicaciones magnéticas suelen estar constituidas por un material magnético y otro no magnético y sus espesores típicos son del orden de unos pocos nanómetros. En la figura 1.1 se muestra el resultado de la primera medida de GMR en superredes Fe/Cr(100) [Bai88].

La GMR observada en las superredes metálicas está asociada a un fenómeno conocido como acoplamiento magnético oscilatorio (OMC) [Ceb91]: la intensidad del acoplamiento entre las capas magnéticas presenta un comportamiento oscilatorio en función del espesor de la capa no magnética que las separa (el espaciador). Esto es, el signo del acoplo oscila entre valores positivos, (acoplamiento ferromagnético FM) y negativos (acoplamiento antiferromagnético AF). Los períodos típicos de este comportamiento oscilatorio son del orden de varias capas atómicas o monocapas (MC). Si el espesor del espaciador en la superred corresponde a un ordenamiento AF de las capas magnéticas, entonces la aplicación de un campo magnético suficientemente intenso hace que éstas se orienten paralelamente. Como se ve en la figura 1.1, la resistencia eléctrica de la estructura disminuye hasta un valor de saturación con la aplicación de un campo magnético. Se observa esta disminución en general para cualquier orientación relativa entre la corriente y la dirección de imanación de las capas.

Este efecto puede ser explicado asumiendo que la dispersión de los electrones de conducción en las intercaras magnéticas depende de su espín, tal como se ilustra en la figura 1.2. La orientación paralela de los momentos de todas las capas magnéticas permite una eficaz conducción eléctrica por electrones con una componente de espín, mientras que la orientación AF hace que los electrones de ambos espines sufran en promedio el mismo número de eventos de dispersión a lo largo de la heteroestructura. Esto da como resultado un valor grande de la resistencia eléctrica. Hay experimentos que indican que este mecanismo de dispersión dependiente del espín en las intercaras domina frente a la dispersión en el interior de las películas cuando la perfección

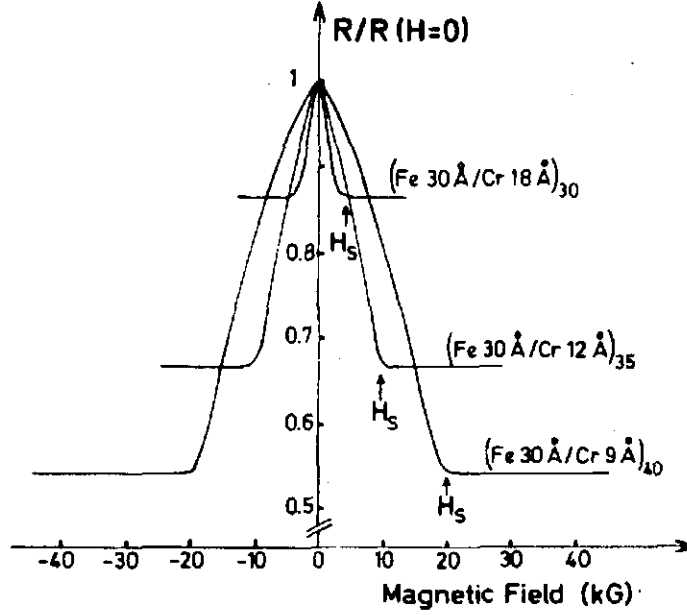


Figura 1.1: Medidas de resistencia en función del campo magnético en varias superredes Fe/Cr(100). Se representa la resistencia normalizada a su valor a campo nulo. La corriente y el campo magnético tienen la dirección [100] contenida en el plano de las capas. La figura ha sido extraída de la referencia [Bai88].

estructural de éstas es grande [Par93].

El fenómeno de OMC se ha logrado entender por medio de la teoría RKKY, desarrollada originalmente para explicar el acoplamiento por intercambio indirecto entre momentos magnéticos localizados a través de un mar de electrones de conducción [Rud54]. Dicha teoría predice, en la aproximación de electrones libres, la siguiente dependencia para la integral de canje entre dos espines  $S_i, S_j$  separados entre sí una distancia  $R$ :

$$J(R) \sim F(2k_F R); \quad \text{con} \quad F(x) \approx \frac{\cos x}{x^3} \quad \text{para } x \rightarrow \infty. \quad (1.1)$$

Esto implica que el acoplamiento entre los momentos magnéticos tiene un carácter *oscilatorio* en función de la distancia entre ellos con un período de  $\pi/k_F$ , esto es, del orden de las distancias interatómicas. La aplicación de la teoría anterior al caso de dos capas ferromagnéticas planas separadas por una distancia  $z$  da [Yaf87]

$$J(z) \sim \frac{\sin(2k_F z)}{z^2} \quad \text{para } z \rightarrow \infty. \quad (1.2)$$

Una extensión de la teoría que tiene en cuenta la estructura de bandas de los materiales implicados ha conseguido explicar los *períodos* de oscilación del acoplamiento en



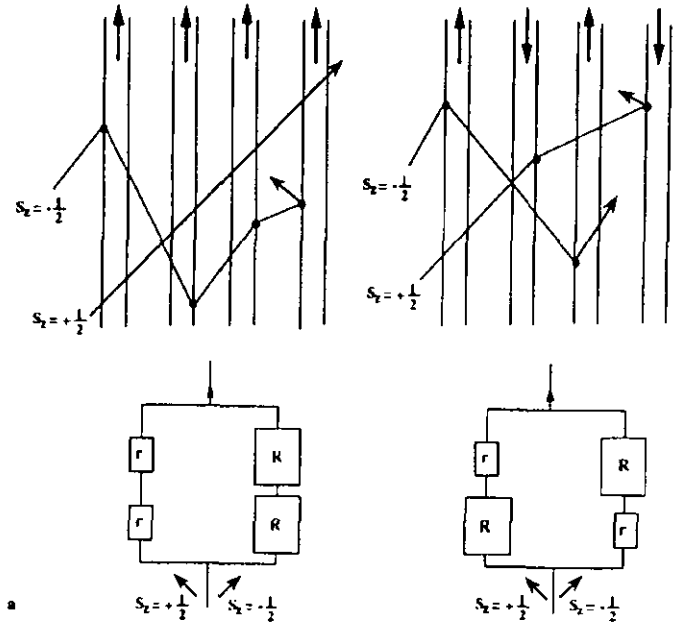


Figura 1.2: Representación esquemática de los procesos de dispersión dependiente del espín en las intercaras de una multicapa magnética. En la parte de abajo se muestran circuitos equivalentes de resistencias para la conducción por electrones de cada componente de espín en el caso de imanaciones paralelas (a) y antiparalelas (b) de las capas magnéticas.

base al modelo RKKY [Bru92]. De acuerdo a ella, están determinados por los vectores del espacio recíproco que conectan entre sí dimensiones extremales de la superficie de Fermi del espaciador. Se muestran en la figura 1.4 los vectores que contribuyen a los períodos en las orientaciones Cu(100) y Cu(111). La amplitud y la fase de las oscilaciones, por el contrario, no son bien reproducidas por este modelo, pues dependen también, entre otros factores, de la estructura electrónica del metal magnético. El hecho de que los períodos medidos sean mayores que los predichos por la aplicación simple del modelo se explica por la necesaria cuantización del espesor del espaciador en números enteros de monocapas: al muestrear la separación entre las capas magnéticas de esta manera se obtiene, debido al efecto de “aliasing”, un período efectivo mayor, como se ilustra en la figura 1.3. El mismo efecto se puede explicar en el espacio recíproco reduciendo los vectores extremales a la primera zona de Brillouin mediante una traslación por el vector de la red recíproca adecuado (figura 1.4).

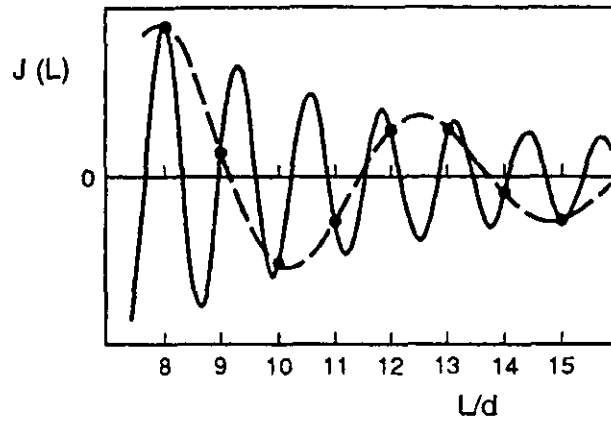


Figura 1.3: Intensidad del acoplamiento magnético RKKY en función del espesor del espaciador en unidades de la distancia interplanar  $d$  (línea continua) calculada para un metal monovalente FCC (100) [Coe91]. La línea discontinua muestra el período efectivo observado, que es mayor debido al fenómeno de “aliasing” producido al muestrear el espesor en múltiplos enteros de capas atómicas.

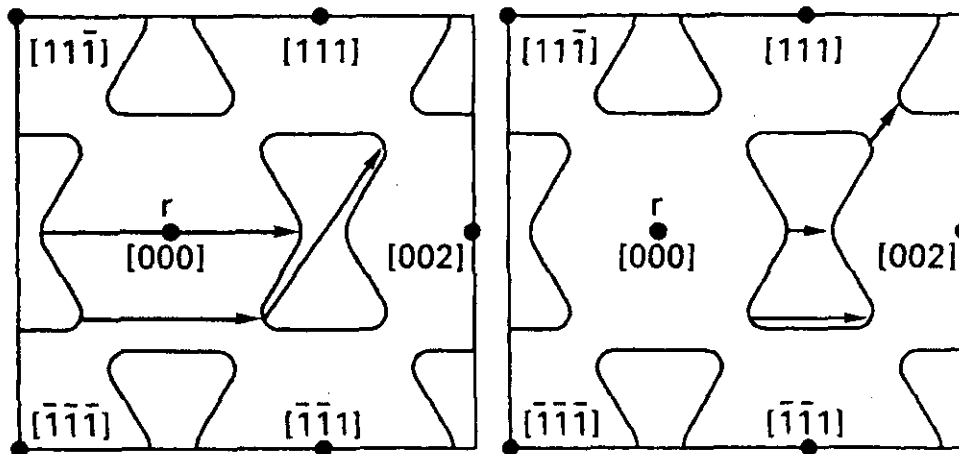


Figura 1.4: Vectores que conectan entre sí los puntos extremos de la superficie de Fermi del cobre en las direcciones (100) y (111). Éstos determinan los períodos de oscilación del acoplamiento magnético en el modelo RKKY [Bru92]. A la derecha se muestran los vectores reducidos a la primera zona de Brillouin. Es una explicación equivalente del efecto de “aliasing” (figura 1.3), esta vez en el espacio recíproco.

### 1.1.2 Relación estructura-magnetismo

Los ejemplos anteriores ponen de manifiesto que muchos de los nuevos materiales magnéticos se encuentran en la forma de películas delgadas. La presión que ejercen las aplicaciones tecnológicas hacia la miniaturización hace que, por un lado, las propiedades “de superficie” adquieran cada vez mayor importancia frente a las consideradas “de volumen”. De hecho, en películas muy delgadas, la distinción entre ambos tipos se hace necesariamente imprecisa. Por otra parte, al reducir el tamaño de un dispositivo en al menos una de sus dimensiones, el sistema se hace cada vez más sensible a las características estructurales, defectos etc. Esto se puede entender intuitivamente con un ejemplo fuera del campo del magnetismo: en un dispositivo unidimensional, un único defecto puede romper la conectividad y afectar decisivamente, por ejemplo, a su capacidad para conducir una corriente eléctrica.

Cobran por tanto una importancia extrema los estudios estructurales y morfológicos encaminados a caracterizaciones precisas de estos sistemas que nos permitan entender sus propiedades magnéticas. Es bien conocida la dependencia de éstas con la estructura atómica del material en muestras volúmicas. Por ejemplo, hay cálculos de la energía del estado fundamental del hierro FCC en función del parámetro de red que muestran cómo el sistema pasa de ser no magnético a presentar ordenamientos de signo FM y AF [Mor89].

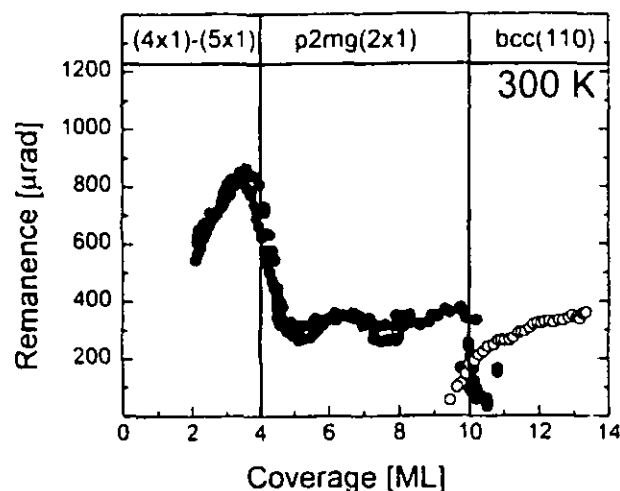


Figura 1.5: Señal SMOKE de películas epitaxiales Fe/Cu(100) depositadas a 300 K en función de su espesor en MC. Los símbolos negros y blancos representan medidas en geometría polar y longitudinal, respectivamente. En la parte superior se indica la estructura de las películas de hierro. La figura se ha extraído de la referencia [Mül95a].

Pero es mayor aún la dependencia del comportamiento magnético con la estructura en el caso de películas muy delgadas. En la figura 1.5 se muestra la evolución de la señal de SMOKE (efecto Kerr magnetoóptico en superficies) con el recubrimiento de Fe durante el crecimiento epitáxico de este metal sobre Cu(100) [Mül95a]. El sistema presenta inicialmente dos fases con anisotropía magnética perpendicular; en la primera está acoplada FM toda la película de Fe y en la segunda sólo la última capa es FM y el resto AF. Esta transición está asociada a una disminución del volumen atómico del Fe [Mor89]. A recubrimientos mayores aparece una tercera fase en la que la imanación se orienta en el plano de la película. El estudio estructural detallado [Mül95a] muestra cómo las películas de Fe de pequeños espesores tienen una estructura FCC fuertemente distorsionada con reconstrucciones superficiales de simetría  $(4 \times 1)$  y  $(5 \times 1)$ . A recubrimientos intermedios pasan a una fase FCC sin distorsión con reconstrucción  $(2 \times 1)$  en la que el volumen por átomo de Fe disminuye excepto en la última capa. Finalmente, por encima de 10 MC, la película adopta la estructura BCC con la orientación (110). Existe pues, una estrecha correlación entre la estructura cristalina y el comportamiento magnético de películas muy delgadas.

### Sistema Co/Cu

También en las superredes son determinantes las características estructurales en cuanto a las propiedades magnéticas se refiere. Un ejemplo de ello son las formadas por capas de cobalto y cobre. Estos dos metales son inmiscibles entre sí y tienen parámetros de red muy similares (la diferencia es del 1.9%). Son por tanto, buenos candidatos para formar superredes de gran calidad cristalina.

Sin embargo, hay grandes diferencias entre las superredes Co/Cu crecidas con las orientaciones (100) y (111). Mientras que se ha demostrado fuera de toda duda el acoplamiento oscilatorio entre capas de Co separadas por Cu(100) [Ceb91, Joh92a] y el ordenamiento AF en superredes Co/Cu(100) [Ceb89], en el caso de la orientación (111) los resultados son mucho menos concluyentes. Así, se pueden citar estudios que encuentran oscilaciones en la magnetorresistencia en muestras crecidas por pulverización catódica (sputtering) [Par91], ausencia de acoplamiento antiferromagnético en muestras crecidas por epitaxia por haces moleculares (MBE) [Ege92], acoplo AF con una sola oscilación [Joh92b]... Varios autores coinciden en señalar la presencia de regiones acopladas ferromagnéticamente incluso en condiciones donde se espera un acoplo de otro signo [Par92, Shr93].

Resulta instructivo correlacionar los resultados dispares acerca de las propiedades magnéticas de las superredes Co/Cu(111) con los correspondientes a la estructura de películas muy delgadas de Co crecidas epitáxicamente sobre Cu(111). En el capítulo 2 se hace una recopilación de resultados publicados sobre este tema. Baste señalar aquí que se da una gran variedad de interpretaciones, tanto en lo referente a la estructura

atómica como a la morfología superficial.

Es claro, por tanto, que el sistema Co/Cu es otro ejemplo de la correlación entre la estructura de los sistemas de reducida dimensionalidad y sus propiedades magnéticas. La orientación (111) es potencialmente más interesante debido a la presencia de PMA para pequeños recubrimientos de Co [Koh93]. Esto, junto a la disparidad de resultados estructurales mencionada anteriormente, motivó hace unos años, en el laboratorio al que pertenece el autor, el inicio de un estudio de los primeros estadios del crecimiento de Co en Cu(111). Los resultados obtenidos han contribuido en gran medida al esclarecimiento de la estructura y morfología del sistema y han arrojado luz sobre el origen de sus propiedades magnéticas.

### 1.1.3 Objetivos del trabajo

El presente trabajo se sitúa en la continuación de los estudios previamente mencionados. Es claro que el modo de crecimiento de Co en Cu(111) y, relacionado con ello, la estructura de películas epitáxicas muy delgadas de Co en Cu(111) deben ser factores que determinan en gran medida la estructura de las superredes formadas por Co y Cu con orientación (111). Sin embargo, las superredes son heteroestructuras con un grado de complejidad mayor que las películas epitáxicas. En particular, para su entendimiento es necesaria la determinación de dos tipos de intercaras: además de la intercara Co/Cu(111) interviene la formada por el Cu al crecer sobre capas hexagonales compactas de Co.

#### Películas y bicapas sobre Cu(111)

El primer objetivo de este trabajo es el entendimiento de la estructura de superredes Co/Cu(111) tratando de reproducir las condiciones en las que se fabrican. De este modo, se crecieron estructuras más sencillas cuyo estudio es abordable mediante las técnicas de análisis superficial a nuestra disposición. Se pasa así de las películas epitáxicas a las *bicapas* formadas al depositar varias monocapas de Cu sobre ellas. Una de estas bicapas puede ser considerada como la *supercelda* unidad de una superred, pues contiene una intercara de cada tipo y, si los espesores son adecuados, cabe esperar que su análisis con técnicas de superficies aporte una información valiosa para entender las propiedades de las superredes Co/Cu con orientación (111). Con esta motivación, se exponen en el capítulo 2 los resultados del análisis, por medio de STM y LEED cuantitativo, de bicapas Cu/Co/Cu(111) fabricadas *in situ* por MBE en una campana de ultra alto vacío (UHV). Previamente, en ese mismo capítulo se incluye una sección dedicada al análisis estructural por medio de LEED de películas epitáxicas de Co sobre Cu(111). Tiene el doble fin de caracterizar con precisión esas películas sobre las que se deposita posteriormente el Cu para formar las bicapas y de contribuir

al esclarecimiento de la estructura del controvertido sistema Co/Cu(111) en función del recubrimiento de Co.

### **Cu sobre Co(0001)**

Siguiendo con la misma motivación y con el fin de caracterizar de manera más directa la estructura de las intercaras formadas al depositar Cu sobre capas hexagonalmente compactas de Co, se decidió producirlas por evaporación de Cu sobre un monocristal de cobalto HCP con orientación (0001). Ésta es la dirección de apilamiento de los planos compactos en la estructura HCP; en este sentido, es análoga a la (111) de un cristal FCC. De esta forma, podemos estudiar la intercara Cu/Co(0001) sin la presencia de su “recíproca” Co/Cu(111) y, por tanto, de una forma más limpia que en el caso de las bicapas Cu/Co/Cu(111). Los resultados de este estudio se presentan y analizan en el capítulo 3. Es de destacar que, a pesar del interés de esta intercara desde el punto de vista de las aplicaciones, no se encuentran en la literatura estudios estructurales sobre el sistema Cu/Co(0001). Esto es particularmente sorprendente si se compara con el número de publicaciones sobre Co/Cu(111), como se resume en el apartado 2.1.1. Incluso acerca de la superficie limpia Co(0001) hay muy pocos estudios estructurales, por lo que se incluye también su caracterización en el capítulo 3. La razón más plausible de esta falta de estudios es la dificultad en preparar dicha superficie con el grado de limpieza y ordenamiento cristalino necesario.

### **Surfactantes: Pb en Co/Cu(111)**

La morfología de las películas epitáxicas Co/Cu(111) no es la más conveniente para unas buenas propiedades magnéticas. A partir de un espesor de 2 MC, viene determinada por una distribución poissoniana del área expuesta en cada nivel atómico [Fig95b]. Por ello, el frente de crecimiento (la anchura de la distribución) escala con la raíz cuadrada del recubrimiento, lo que hace que incluso para cantidades de material depositado no muy grandes (unas pocas monocapas) se tengan zonas cuyos espesores locales varían en varias capas también.

Es fácil ver que en estas condiciones, las propiedades magnéticas de las películas se resienten. Hay estudios que muestran cómo un aumento de la rugosidad favorece el acoplamiento FM por interacción dipolar entre las capas magnéticas frente a un mecanismo, por ejemplo, de tipo RKKY [Alt95]. Otro ejemplo son los fenómenos de canje electrónico como la misma interacción RKKY, que presentan períodos de unas pocas distancias interplanares, lo que define una escala de longitud característica para el fenómeno. Se requiere por lo tanto, una perfección estructural hasta esa escala en el sistema donde se pretenda observar. Es fácil ver que el OMC quedará enmascarado en una superred cuyas capas presenten una distribución de espesores tal que haga coexistir zonas acopladas ferro- y antiferromagnéticamente. En esas condiciones domina el

acoplamiento FM y el valor de la magnetorresistencia disminuye drásticamente. Se han propuesto explicaciones de este tipo [Fig93, Fig95b] para el deficiente comportamiento del OMC en superredes Co/Cu(111) [Ege92, Joh92b, Koh92].

El tipo de crecimiento caracterizado por una distribución de Poisson de niveles expuestos se da cuando existen limitaciones cinéticas para el transporte de material entre los distintos niveles [Kun90], lo que favorece la nucleación en un determinado nivel antes del completado de los inferiores y lleva al crecimiento de formaciones piramidales. Las investigaciones de los últimos años indican que esta situación se da en muchos casos de crecimiento epitáxico sobre caras (111) de cristales FCC, por ejemplo Ag(111) y Cu(111) [Wul96]. Este tema se tratará más ampliamente a lo largo de este trabajo, especialmente en el capítulo 4.

Surge pues, el deseo de fabricar películas con un mínimo de rugosidad en sistemas que, como el Co/Cu(111) que nos ocupa, presentan de manera natural un crecimiento tridimensional (3D). Existe en principio un recurso para conseguirlo, que consiste en aumentar la temperatura de deposición. De esta forma, aumenta la difusividad sobre la superficie. Si los átomos tienen tiempo de llegar hasta los escalones del sustrato y adherirse a ellos, tiene lugar el modo de crecimiento denominado “propagación de escalones”. De esta forma la densidad de escalones y por tanto, la rugosidad de la película permanecen constantes, pues la morfología superficial se replica a sí misma durante el crecimiento. Sin embargo, en sistemas heteroepitáxicos un aumento de la temperatura de crecimiento puede promover la interdifusión de los dos elementos, lo que tampoco es deseable para las aplicaciones, que requieren intercaras abruptas. En el caso del Co/Cu(111) es particularmente indeseado un aumento de temperatura, pues incluso a temperatura ambiente ya se observan efectos de interdifusión debido a la movilidad del Cu [Fig94a, Rab94, Fig96].

La manipulación del crecimiento epitáxico con el fin de fabricar películas con una rugosidad mínima es un tema de gran actualidad. Los métodos que se están empleando se pueden clasificar en dos tipos:

- por medio de la variación controlada y periódica de los parámetros característicos del crecimiento (temperatura del sustrato, ritmo de deposición, densidad de centros de nucleación...) se ha conseguido inducir el crecimiento de tipo capa a capa en varios sistemas homoepitáxicos, por ejemplo Ag/Ag(111) [Ros93] y Cu/Cu(111) [Wul96].
- por medio de la adición de un *surfactante*, esto es, otro material que, en cantidades del orden de 1 MC, actúa como un “catalizador del crecimiento”, modificando de la forma deseada la morfología de las películas sin quedar incorporado a ellas.

Este último procedimiento, por su relativa simplicidad experimental, está recibiendo mucha atención recientemente en el campo de la Física de Superficies. La palabra

“surfactante” proviene de la contracción en inglés de “surface active agent” o agente activo en la superficie. Para poder actuar como tal, un elemento debe tener una acusada tendencia a segregarse hacia la superficie externa de la película que crece en lugar de incorporarse a ella, lo que introduciría defectos y reduciría su presencia en la superficie tras la deposición de unas pocas capas.

Hace algunos años comenzó el estudio de la acción surfactante por medio de las técnicas experimentales de análisis de superficies. Primeramente se investigó en el crecimiento de semiconductores [Cop89, Eag93] y, tras un trabajo pionero de Egelhoff y Steigerwald acerca de la influencia de la adsorción de gases [Ege89], se han emprendido más recientemente estudios de surfactantes en la epitaxia de metales. Así, se han analizado tanto sistemas homoepitáxicos, por ejemplo Sb en Ag/Ag(111) [vdV92], O<sub>2</sub> en Pt/Pt(111) [Esh94], In en Cu/Cu(111) [vdV95] etc. como heteroepitáxicos: Pb y Sb en Co/Cu(111) [Cam94, Sce94].

En el laboratorio del autor se viene estudiando desde hace unos años el efecto del plomo como surfactante en el sistema heteroepitáxico Co/Cu(111). Entre los resultados obtenidos se pueden destacar la acción del Pb como supresor del maclado al fabricar bicapas Cu/Co/Cu(111) [Cam94] y la modificación de la anisotropía y el acoplamiento magnético de las películas de cobalto [Cam96]. Sin embargo, estaba aún por realizar una caracterización estructural y morfológica de las películas de Co crecidas con la ayuda del surfactante.

Éste es el objetivo de la última parte del trabajo. En el capítulo 4 se pretende caracterizar la morfología y la estructura de películas de Co crecidas sobre Cu(111) con la presencia de Pb en la superficie y comparar con los resultados en ausencia de éste. Sobre éstos existe abundante información, en parte también adquirida previamente en el presente trabajo (capítulo 2). Es de esperar que la información obtenida ofrezca una explicación para la mejora de las propiedades magnéticas de las heteroestructuras Co/Cu(111) cuando se emplea Pb en su fabricación y, por otra parte, ayude a clarificar el mecanismo microscópico de acción de los surfactantes, un tema de gran actualidad dentro de la Física de Superficies. Para ello será preciso estudiar también el crecimiento de Pb sobre Cu(111) y abordar asimismo el crecimiento homoepitáxico Cu/Cu(111) en presencia de Pb como surfactante.

## 1.2 Técnicas experimentales

El objetivo de este trabajo es la caracterización de los primeros estadios del crecimiento epitáxico y la estructura de películas muy delgadas. Vamos a estudiar pues, procesos que tienen lugar en superficies. Parece lo más adecuado, por tanto, utilizar las técnicas propias de la Física de Superficies. En primer lugar, se requiere trabajar en un entorno de ultra alto vacío (UHV). Se entiende por tal aquél en el que la presión



está por debajo de  $10^{-9}$  mbar. Sólo a esas presiones se hace del orden de horas el tiempo que tarda una superficie en recubrirse de una monocapa de moléculas adsorbidas procedentes del gas residual, lo que permite realizar experimentos sobre la superficie "limpia". En segundo lugar la estrategia consiste en realizar *in situ* todas las etapas del trabajo. Esto requiere que el sistema de vacío esté provisto de todo el equipamiento necesario para la limpieza y preparación de las muestras, deposición de las películas y su análisis y posterior eliminación con el fin de recuperar las condiciones para realizar un nuevo experimento. El sistema experimental se describe en el apéndice A.

Las técnicas experimentales con las que cuenta el sistema de vacío empleado en este trabajo son la difracción de electrones de pequeña energía (LEED), la microscopía de efecto túnel (STM) y la espectroscopía de electrones Auger (AES). La instrumentación utilizada se describe con cierto detalle en el apéndice, por lo que aquí nos limitamos a exponer las principales posibilidades de las técnicas utilizadas y las razones por las que su combinación es particularmente poderosa para el análisis estructural y morfológico del crecimiento epitáxico.

### 1.2.1 LEED

---

*Quantum mechanics is magic.*

Daniel Greenberger.

---

La difracción de electrones de pequeña energía (LEED) se suele considerar la técnica estándar en cuanto a la difracción en superficies se refiere, de la misma forma que lo es la difracción de rayos X en el volumen. Hay dos razones para ello:

En primer lugar, la relación energía-momento para electrones libres

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.3)$$

da una dependencia de su longitud de onda de Broglie con la energía

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12.3}{[E(\text{eV})]^{1/2}}. \quad (1.4)$$

Esto es, electrones con energías de decenas de eV tienen longitudes de onda del orden de 1 Å y, por tanto, pueden ser difractados por el ordenamiento atómico de un sólido.

En segundo lugar, la sección eficaz *inelástica* de dispersión de electrones en sólidos toma sus valores máximos en el mismo rango de energías. Estos valores corresponden a los mínimos recorridos libres medios, que son del orden de unas pocas monocapas. Este

hecho confiere sensibilidad superficial al LEED, al igual que a otras técnicas como las espectroscopías Auger o de fotoelectrones, pues los electrones detectados en el exterior no pueden provenir de regiones más profundas en el sólido.

Estas razones, unidas a la relativa simplicidad de la instrumentación requerida, hacen que el LEED sea una técnica presente en la práctica totalidad de los laboratorios de Física de Superficies. La observación del patrón de difracción se utiliza habitualmente para controlar la calidad del ordenamiento cristalino de las superficies y de él se pueden extraer sin mucho esfuerzo el tamaño y la simetría de la celda unidad de una estructura desconocida.

Sin embargo, la realización de *cristalografía* de superficies propiamente dicha, esto es, la determinación de las posiciones atómicas *dentro* de la celda unidad, requiere la medida de las intensidades de los haces difractados y su comparación con las calculadas para distintas estructuras modelo. Se emplea para ello un proceso de *prueba y error* de manera similar al caso de la difracción de rayos X en volumen. Pero ahora interviene otro aspecto que diferencia ambas técnicas de difracción y es la dificultad para extraer la información estructural a partir de los datos medidos. El cálculo de las intensidades difractadas es mucho más complejo en el caso del LEED que en el de los rayos X. La fuerte interacción de los electrones LEED con la materia hace que también sea grande la sección eficaz *elástica* de dispersión. Como consecuencia, la contribución de procesos de dispersión múltiple es al menos tan importante como la de procesos con un único evento de dispersión. En otras palabras, es grande la probabilidad de que un electrón sufra un segundo o tercer evento de dispersión tras salir del primero y antes de ser detectado. Esto hace que la aproximación cinemática de la difracción, equivalente a la aproximación de Born en la teoría de la dispersión, sea manifiestamente insuficiente en el caso del LEED, al contrario de lo que sucede con los rayos X. Por ello, hay que recurrir a una teoría *dinámica* de la difracción, lo que complica enormemente los cálculos de las intensidades. Por esta razón, las estructuras de superficie que se han determinado hasta el momento son pocas comparadas con las de volumen, donde, por ejemplo, se resuelven rutinariamente por medio de la difracción de rayos X las estructuras de moléculas biológicas que contienen miles de átomos.

En este trabajo se ha contado con la colaboración del grupo dirigido por Prof. K. Heinz en la Universidad de Erlangen-Nürnberg. Este grupo ha realizado en los últimos años aportaciones decisivas al campo de la cristalografía de superficies por medio de LEED, tanto en el aspecto teórico como en el experimental. En la referencia [Hei95] se hace un resumen de los últimos avances en este campo. En las medidas de LEED presentadas en ésta memoria se ha contado con la colaboración de Dr. Christoph Rath. Todos los ajustes estructurales presentados en esta memoria han sido realizados en dicho grupo por Dr. S. Müller utilizando la teoría dinámica de la difracción de electrones. Se describe muy brevemente el esquema utilizado para los cálculos de intensidades en el apéndice A.2.2.

### 1.2.2 STM

---

*A picture is worth 10K words – but only those to describe the picture.  
Hardly any sets of 10K words can be adequately described with pictures.*

Anónimo.

---

El funcionamiento del microscopio de efecto túnel (STM) se basa en el paso de una corriente por efecto túnel entre una punta metálica y la muestra, que debe ser una superficie conductora. En ambos electrodos, los electrones están confinados por pozos de potencial de profundidades iguales a las respectivas funciones de trabajo  $\Phi_m$  y  $\Phi_p$  para electrones a la energía de Fermi. Al acercarlos una distancia  $z$  suficientemente pequeña (del orden de 10 Å) y aplicar una diferencia de potencial  $V$  en la punta, pasa una corriente por efecto túnel que tiene la forma aproximada

$$I \sim \int_0^{eV} \rho_m(E) \rho_p(E - eV) \exp \left\{ -2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left( \frac{\Phi_m + \Phi_p}{2} - E + \frac{V}{2} \right)} \right\} dE \quad (1.5)$$

donde  $\rho_m$  y  $\rho_p$  son las densidades locales de estados de la muestra y la punta, respectivamente. La expresión anterior muestra las principales características de la corriente túnel: la dependencia es exponencial tanto con la distancia  $z$  como con  $\sqrt{V}$  y  $\sqrt{\Phi_i}$ ; las densidades de estados de punta y muestra intervienen de manera simétrica.

Sustituyendo valores típicos ( $\Phi_i = 5$  eV) en (1.5) se obtiene un cambio de  $I$  en un orden de magnitud para una variación de 1 Å en  $z$ . Ésta es la razón de la extraordinaria resolución del STM en la dirección vertical. Es también, en parte, la razón de la excelente resolución lateral del STM, pues hace que sólo los últimos átomos de la punta contribuyan apreciablemente a la corriente túnel. Sin embargo, para explicar las resoluciones extremas en los casos en que se registran distribuciones de densidad electrónica de tamaño atómico, es necesario ir más allá de este modelo unidimensional y tener en cuenta la contribución de estados localizados en la punta e interacciones entre ésta y la muestra [Che93].

El modo más habitual de funcionamiento del STM, que se ha utilizado en todas las imágenes presentadas en este trabajo, se denomina modo *topográfico* o de corriente constante. En él, la punta realiza un barrido sobre la superficie en las direcciones  $x$  e  $y$  mientras el circuito de realimentación, funcionando con una ganancia grande, ajusta en todo momento la distancia punta-muestra para mantener constante la corriente túnel  $I$ . Con este fin aplica la tensión necesaria  $V_z$  en el piezoeléctrico encargado del movimiento en  $z$  de la punta. El valor de la tensión  $V_z$ , muestreado a lo largo de una rejilla rectangular, constituye la imagen de “topografía” cuando se representa de

acuerdo a una escala de colores o de tonos de gris. En la ilustración 1.6 se ve cómo un cambio de origen puramente topográfico (por ejemplo un escalón) produce un salto proporcional a su altura en la trayectoria de la punta, pero también se ilustra cómo un cambio de composición química dará lugar a un contraste en la imagen. En este sentido conviene emplear con reservas la denominación “topográfico” para calificar al modo de funcionamiento en corriente constante y tomar precauciones en la interpretación de los datos. Por ejemplo, un escalón entre dos terrazas de distintos materiales no tendrá en STM, en general, la altura cristalográfica “real”, pues intervienen los efectos de las distintas  $\Phi_m$  y  $\rho_m$ .

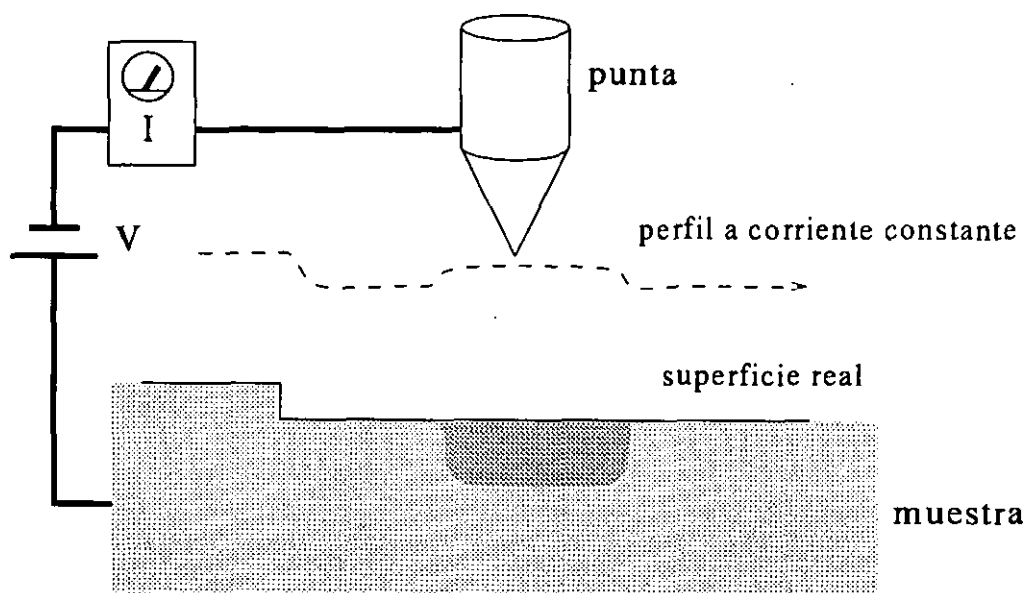


Figura 1.6: Esquema de funcionamiento de un microscopio de efecto túnel. En el modo “topográfico” o de corriente constante, la electrónica de control mantiene la punta a la altura necesaria sobre la superficie para conservar un determinado valor de la corriente túnel  $I$ . En el caso de un escalón en una superficie limpia, el salto en el perfil coincide con la altura real; no es así si cambia la composición química de la superficie, como se ilustra esquemáticamente en el centro de la terraza.

Comparando el STM con otras técnicas de microscopía, tan sólo la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la de emisión de iones por campo (FIM) tienen una resolución comparable. Sin embargo, TEM no es en principio sensible a la superficie, requiere una delicada preparación de muestras y no permite realizar estudios dinámicos. Por otra parte, FIM proporciona también resolución atómica y sensibilidad a la última capa, pero su aplicación se restringe a metales refractarios y a zonas muy

reducidas de las muestras (puntas). La microscopía electrónica de barrido (SEM) ofrece sensibilidad superficial, pero su resolución no baja de unas decenas de nanómetros. En cuanto a la resolución y modo de operación, el STM sólo es comparable a algunas técnicas a las que ha servido de precursor, como la microscopía atómica de fuerzas (AFM), que tiene la ventaja además de poder analizar muestras no conductoras. El STM es único en cuanto al rango de resoluciones accesibles (desde atómica hasta escalas mesoscópicas), la generalidad de las superficies abordables (todas las conductoras), su carácter no destructivo, la posibilidad de estudiar fenómenos en tiempo real, su sensibilidad química (si bien no es inmediato en general identificar los materiales), su capacidad de funcionar en diferentes medios (aire, vacío, líquidos...) etc. Además de su aplicación como técnica de microscopía, ofrece la posibilidad de realizar espectroscopía túnel (STS) con excelente resolución espacial y de manipular las superficies por medio de las interacciones entre punta y muestra.

### Combinación de técnicas: LEED, STM y AES

En resumen, el LEED permite realizar cristalografía de superficies con la resolución propia de las técnicas de difracción; con esta técnica es posible determinar las posiciones atómicas con una precisión de centésimas de Angstrom dentro de las 4-5 primeras capas. Ofrece una información promediada sobre regiones de un tamaño del orden de  $1\text{mm}^2$  y su sensibilidad a la rugosidad de las películas es restringida.

Por otra parte, el STM es sensible únicamente a la primera capa superficial y, como técnica de microscopía, proporciona una información local (no promediada) sobre una escala lateral que va desde unos pocos hasta miles de Angstroms. Esto permite caracterizar tanto la cristalografía (escala atómica) como la morfología (escala mesoscópica) de las películas delgadas.

Como tercera técnica experimental, se ha empleado en este trabajo la espectroscopía de electrones Auger (AES) con el fin de controlar la limpieza de las superficies, estimar los recubrimientos depositados y obtener una información preliminar sobre los modos de crecimiento, como se describe en el apéndice A.4.

La conjunción de las técnicas anteriormente descritas en un mismo sistema experimental constituye una combinación muy poderosa para el análisis *in situ* de la estructura y morfología de películas muy delgadas. Como se ha señalado en esta introducción, los dos factores influyen de una forma decisiva en sus propiedades magnéticas. Es de esperar que los resultados obtenidos en el terreno estructural ayuden a profundizar en el entendimiento de las propiedades magnéticas de los sistemas de reducida dimensionalidad y, por otra parte, permitan avanzar en el campo conocido como "ingeniería de materiales a escala atómica", en el que se pretende llegar a diseñar nuevos materiales con propiedades elegidas prácticamente a voluntad.



# Bibliografía

- [Alt95] DORA ALTBIR, MIGUEL KIWI, RICARDO RAMÍREZ and IVAN K. SCHULLER. "Dipolar interaction and its interplay with interface roughness". *J. Magn. Magn. Mat.*, **149**, pp. L246-L250 (1995).
- [Bai88] M.N. BAIBICH, J.M. BROTO, A. FERT, F. NGUYEN van DAU, F. PETROFF, P. EITENNE, G. CREUZET, A. FRIEDERICH and J. CHAZELAS. "Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices". *Phys. Rev. Lett.*, **61** (21), pp. 2472-2475 (1988).
- [Bru92] P. BRUNO and C. CHAPPERT. "Rudermann-Kittel theory of oscillatory interlayer exchange coupling". *Phys. Rev. B*, **46** (1), pp. 261-270 (1992).
- [Cam94] J. CAMARERO, L. SPENDELER, G. SCHMIDT, K. HEINZ, J.J. de MIGUEL and R. MIRANDA. "Surfactant-induced suppression of twin formation during growth of fcc Co/Cu superlattices on Cu(111)". *Phys. Rev. Lett.*, **73** (18), pp. 2448-2451 (1994).
- [Cam96] J. CAMARERO, T. GRAF, J.J. de MIGUEL, R. MIRANDA, W. KUCH, M. ZHARNIKOV, A. DITTSCHAR, C.M. SCHNEIDER and J. KIRSCHNER. "Surfactant-mediated modification of the magnetic properties of Co/Cu(111) thin films and superlattices". *Phys. Rev. Lett.*, **76** (23), pp. 4428-4431 (1996).
- [Ceb89] A. CEBOLLADA, J.L. MARTÍNEZ, J.M. GALLEGO, J.J. de MIGUEL, R. MIRANDA, S. FERRER, F. BATALLÁN, G. FILLION and J.P. REBOUILLAT. "Antiferromagnetic ordering in Co-Cu single-crystal superlattices". *Phys. Rev. B*, **39** (13), pp. 9726-9729 (1989).
- [Ceb91] A. CEBOLLADA, R. MIRANDA, C.M. SCHNEIDER, P. SCHUSTER and J. KIRSCHNER. "Experimental evidence of an oscillatory magnetic coupling in Co/Cu/Co epitaxial layers". *J. Magn. Magn. Mat.*, **102**, pp. 25-29 (1991).
- [Che93] C. JULIAN CHEN. **Introduction to scanning tunneling microscopy**. Oxford University Press, New York (1993).
- [Coe91] R. COEHOORN. "Period of oscillatory exchange interactions in Co/Cu and Fe/Cu multilayer systems". *Phys. Rev. B*, **44** (17), pp. 9331-9337 (1991).

- [Cop89] M. COPEL, M.C. REUTER, EFTHIMIOS KAXIRAS and R.M. TROMP. "Surfactants in epitaxial growth". *Phys. Rev. Lett.*, **63** (6), pp. 632-635 (1989).
- [Eag93] D.J. EAGLESHAM, F.C. UNTERWALD and D.C. JACOBSON. "Growth morphology and equilibrium shape: the role of 'surfactants' in Ge/Si island formation". *Phys. Rev. Lett.*, **70** (7), pp. 966-969 (1993).
- [Ege89] W.F. EGELHOFF Jr. and D.A. STEIGERWALD. "The role of adsorbed gases in metal on metal epitaxy". *J. Vac. Sci. Technol A*, **7** (3), pp. 2167-2173 (1989).
- [Ege92] W.F. EGELHOFF Jr. and M.T. KIEF. "Antiferromagnetic coupling in Fe/Cu/Fe and Co/Cu/Co multilayers on Cu(111)". *Phys. Rev. B*, **45** (14), pp. 7795-7804 (1992).
- [Esh94] STEFANIE ESCH, MICHAEL HOHAGE, THOMAS MICHELY and GEORGE COMSA. "Origin of oxygen induced layer-by-layer growth in homoepitaxy on Pt(111)". *Phys. Rev. Lett.*, **72** (4), pp. 518-521 (1994).
- [Fig93] J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, C. OCAL and R. MIRANDA. "Scanning-tunneling-microscopy study of the growth of cobalt on Cu(111)". *Phys. Rev. B*, **47** (19), pp. 13043-13046 (1993).
- [Fig94a] J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, C. OCAL and R. MIRANDA. "Surface etching and enhanced diffusion during the early stages of the growth of Co/Cu(111)". *Surf. Sci.*, **307-309**, pp. 538-543 (1994).
- [Fig95b] JUAN de la FIGUERA BAYÓN. **Crecimiento de Co en Cu(111): morfología, estructura y dinámica en películas delgadas**. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1995.
- [Fig96] J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, G. KOSTKA, S. MÜLLER, C. OCAL R. MIRANDA and K. HEINZ. "Crystallography and morphology of the early stages of the growth of Co/Cu(111) by LEED and STM". *Surf. Sci.*, **349**, pp. L139-L145 (1996).
- [Hei95] KLAUS HEINZ. "LEED and DLEED as modern tools for quantitative surface structure determination". *Rep. Prog. Phys.*, **58**, pp. 637-704 (1995).
- [Joh92a] M.T. JOHNSON, S.T. PURCELL, N.W.E. MCGEE, R. COELHOORN, J. van de STEGGE and W. HOVING. "Structural dependence of the oscillatory exchange interaction across Cu layers". *Phys. Rev. Lett.*, **68** (17), pp. 2688-2691 (1992).
- [Joh92b] M.T. JOHNSON, R. COELHOORN, J.J. de VRIES, N.W.E. MCGEE, J. van de STEGGE and P.J.H. BLOEMEN. "Orientational dependence of the oscillatory exchange interaction in Co/Cu/Co". *Phys. Rev. Lett.*, **69** (6), pp. 969-972 (1992).



- [Koh92] J. KOHLHEPP, S. CORDES, H.J. ELMERS and U. GRADMANN. "Oscillating indirect coupling of perpendicular magnetized Co(111)-monolayers through Cu(111)". *J. Magn. Magn. Mat.*, **111**, pp. L231-L234 (1992).
- [Koh93] J. KOHLHEPP, H.J. ELMERS and U. GRADMANN. "Magnetic interface anisotropies of Co/Cu(111) and Co/Au(111) interfaces from ultrathin Co films on Cu(111)". *J. Magn. Magn. Mat.*, **121**, pp. 487-489 (1993).
- [Kun90] RALF KUNKEL, BENE POELSEMA, LAURENS K. VERHEIJ and GEORGE COMSA. "Reentrant layer-by-layer growth during molecular-beam-epitaxy of metal-on-metal substrates". *Phys. Rev. Lett.*, **65** (6), pp. 733-736 (1990).
- [Mor89] V.L. MORUZZI, P.M. MARKUS and J. KÜBLER. "Magnetovolume instabilities and ferromagnetism versus antiferromagnetism in bulk fcc iron and manganese". *Phys. Rev. B*, **39** (10), pp. 6957-6961 (1989).
- [Mül95a] S. MÜLLER, P. BAYER, C. REISCHL, K. HEINZ, B. FELDMANN, H. ZILLGEN and M. WUTTIG. "Structural instability of ferromagnetic fcc Fe films on Cu(100)". *Phys. Rev. Lett.*, **74** (5), pp. 765-768 (1995).
- [Par91] S.S.P. PARKIN, R. BHADRA and K.P. ROCHE. "Oscillatory magnetic exchange coupling through thin copper layers". *Phys. Rev. Lett.*, **66** (16), pp. 2152-2155 (1991).
- [Par92] S.S.P. PARKIN, R.F. MARKS, R.F.C. FARROW, G.R. HARP, Q.H. LAMS, and R.J. SAVOY. "Giant magnetoresistance and enhanced antiferromagnetic coupling in highly oriented Co/Cu(111) superlattices". *Phys. Rev. B*, **46** (14), pp. 9262-9265 (1992).
- [Par93] S.S.P. PARKIN. "Origin of enhanced magnetoresistance of magnetic multilayers: spin-dependent scattering from magnetic interface states". *Phys. Rev. Lett.*, **71** (10), pp. 1641-1644 (1991).
- [Prz95] GARY A. PRINZ. "Spin-polarized transport". *Physics Today*, **48** (4), pp. 58-63 (1995).
- [Rab94] A. RABE, N. MEMMEL, A. STELTENPOHL and T. FAUSTER. "Room-temperature instability of Co/Cu(111)". *Phys. Rev. Lett.*, **73** (20), pp. 2728-2731 (1994).
- [Ros93] GEORG ROSENFELD, ROLAND SERVATY, CHRISTIAN TEICHERT, BENE POELSEMA and GEORGE COMSA. "Layer-by-layer growth of Ag/Ag(111) induced by enhanced nucleation: a model study for surfactant-mediated growth". *Phys. Rev. Lett.*, **71** (6), pp. 895-898 (1993).
- [Rud54] M.A. RUDERMANN and C. KITTEL. "Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons". *Phys. Rev.*, **96** (1), pp. 99-102 (1954).

- [Sce94] V. SCHEUCH, K. POTTHAST, B. VOIGTLÄNDER and H.P. BONZEL. "Investigation of the growth of Co on Cu(111) and Sb/Cu(111) using photoelectron forward scattering". *Surf. Sci.*, **318**, pp. 115–128 (1994).
- [Sim95] JOHN L. SIMMONDS. "Magnetoelectronics today and tomorrow". *Physics Today*, **48** (4), pp. 26–32 (1995).
- [Shr93] A. SCHREYER, K. BRÖHL, J.F. ANKNER, C.F. MAJKRZAK, Th. ZEIDLER, P. BÖDEKER, N. METOKI and H. ZABEL. "Oscillatory exchange coupling in Co/Cu(111) superlattices". *Phys. Rev. B*, **47** (22), pp. 15334–15337 (1993).
- [vdV92] H.A. van der VEGT, H.M. van PINXTEREN, M. LOHMEIER, E. VLIEG and J.M.C. THORNTON. "Surfactant-induced layer-by-layer growth of Ag on Ag(111)". *Phys. Rev. Lett.*, **68** (22), pp. 3335–3338 (1992).
- [vdV95] H.A. van der VEGT, J. ALVAREZ, X. TORRELLES, S. FERRER and E. VLIEG. "Indium-induced layer-by-layer growth and suppression of twin formation in the homoepitaxial growth of Cu(111)". *Phys. Rev. B*, **52** (24), pp. 17443–17448 (1995).
- [Wul96] WULF WULFHEKEL, NUPHAR N. LIPKIN, JÖRG KLIEWER, GEORG ROSENFELD, LOUIS C. JORRITSMA, BENE POELSEMA and GEORGE COMSA. "Conventional and manipulated growth of Cu/Cu(111)". *Surf. Sci.*, **348**, pp. 227–242 (1996).
- [Yaf87] Y. YAFET. "RKKY interactions across yttrium layers in Gd-Y superlattices". *J. Appl. Phys.*, **61** (8), pp. 4058–4060 (1987).

## Capítulo 2

# Películas Co/Cu(111) y bicapas epitáxicas Cu/Co/Cu(111)

### 2.1 Introducción

El objetivo de este capítulo es obtener información acerca de las propiedades estructurales de las superredes Co/Cu con orientación (111) a partir del estudio del crecimiento epitáxico sobre Cu(111). Para ello fueron fabricadas varias bicapas Cu/Co/Cu(111) y posteriormente analizadas *in situ* con técnicas sensibles a la estructura superficial (LEED y STM). Dichas bicapas son las unidades (o superceldas unidad) de las que las superredes se pueden considerar formadas. Para conseguir una buena caracterización de estas heteroestructuras es necesario previamente conocer con la mayor precisión posible la estructura de las películas muy delgadas de Co crecidas epitáxicamente sobre Cu(111). Como se expone a continuación en el apartado 2.1.1, se trata de un tema polémico sobre el que se han publicado muchos trabajos en los últimos años por varios grupos experimentales, entre ellos el del laboratorio al que pertenece el autor. Con el doble fin de caracterizar las películas de Co sobre las que se asienta el Cu en las bicapas y de contribuir al esclarecimiento definitivo de la estructura en el sistema Co/Cu(111) se estudian estas películas en la sección 2.2, antes de emprender la caracterización de las bicapas Cu/Co/Cu(111) en la sección 2.3.

#### 2.1.1 Conocimiento previo del sistema Co/Cu(111)

El crecimiento de cobalto sobre la cara (100) del cobre está bien caracterizado a grandes rasgos. Hay un consenso generalizado sobre el modo de crecimiento (tipo capa a capa) [Gon81, deM89, Scn90, deM91, Scm92] y la estructura de las películas ultradelgadas de cobalto, que crecen pseudomórficamente en la estructura FCC distorsionada tetragonalmente, (FCT) hasta un espesor mínimo de 10 MC [Cer93, Nav93]. Co-

mo consecuencia del modo de crecimiento de las películas de Co sobre esta superficie y su grado de perfección estructural, las propiedades magnéticas de heteroestructuras Co/Cu(100) están bien definidas, por lo que en este sistema se han observado fenómenos como el OMC (ver apartado 1.1.1).

En contraste con lo anterior, el sistema Co/Cu(111) ha sido objeto de numerosas investigaciones con resultados contradictorios. Como ejemplos se pueden citar las siguientes conclusiones (al final de cada una se indica entre paréntesis la técnica experimental empleada):

- crecimiento capa a capa y ausencia de interdifusión a temperatura ambiente [Gon81], (AES);
- “mojado” incompleto del sustrato por el cobalto hasta 2 MC [Man93] y por lo tanto, imposibilidad de crecimiento capa a capa, (IPS);
- ausencia de agregados tridimensionales en una película de 1 MC de Co [Cha86], (SEXAFS);
- ocupación del sitio de adsorción FCC por los átomos de cobalto en la primera monocapa, coexistencia de apilamientos FCC y HCP desde la segunda hasta la quinta monocapa y ausencia de crecimiento capa a capa [Kie93], (XPD);
- crecimiento inicial de una monocapa plana de Co ocupando sólo sitios de adsorción FCC y manteniéndose dicha secuencia de apilamiento hasta 2 monocapas, mezcla de apilamientos FCC y HCP hasta 10 monocapas y transición gradual a HCP para recubrimientos mayores [Ton93], (XPD);
- crecimiento extraordinariamente tridimensional (más acusado que lo predicho por una distribución de Poisson de niveles expuestos) con la simetría propia de la estructura FCC hasta recubrimientos de 50 MC de Cu [Fau93], (XPD);
- crecimiento capa a capa [Chn91], (AES);
- crecimiento tridimensional desde el principio habiendo islas de al menos 3 MC de altura y estructura FCC a un recubrimiento de 0.5 MC y produciéndose después una transición continua hacia la estructura HCP que se completa a 4 MC [Sce94], (XPD);
- presencia de Cu en la parte superior de las islas de Co que aumenta con el tiempo incluso a temperatura ambiente, primera capa de Co en FCC y faltas de apilamiento en la segunda [Rab94], (ISS);

- crecimiento en FCC de las dos primeras capas de Co, coexistencia entre 2 y 4 MC de FCC y HCP, estructura HCP a partir de ahí [Hoc94], (imágenes de electrones retrodispersados);
- estructura FCC de las dos primeras capas y HCP a partir de la siguiente, predominio de HCP a 8 MC [LeF95], (XAS);

En este estado de cosas, el grupo de investigación al que pertenece el autor comenzó hace unos pocos años un estudio de la estructura de películas ultradelgadas de cobalto crecidas epitáxicamente sobre Cu(111). Se utilizaron STM y LEED cuantitativo como principales técnicas de análisis. Las conclusiones han representado aportaciones decisivas para el esclarecimiento del problema.

El primer resultado arrojado por la *microscopía de efecto túnel* fue la observación de que el cobalto crece inicialmente formando islas relativamente grandes (tamaño típico:  $\sim 150\text{\AA}$ ) de *dos* capas atómicas de altura con formas predominantemente triangulares con las dos orientaciones posibles (rotadas entre sí  $60^\circ$ ) compatibles con la simetría hexagonal del sustrato [Fig93], como se muestra en la figura 2.1a. Este hecho fue interpretado asumiendo que estas dos orientaciones corresponden a dos secuencias distintas de apilamiento, lo que dificulta la coalescencia de las islas para recubrimientos mayores. De esta forma, las películas de cobalto crecidas epitáxicamente sobre Cu(111) presentan una granularidad intrínseca que determina, por ejemplo, sus propiedades magnéticas. En particular, quedó establecido que el modo de crecimiento en ningún caso es de tipo capa a capa y que es muy plausible la existencia de defectos estructurales (faltas de apilamiento) a pesar de que las películas presentan diagramas de difracción casi perfectos. Esto se debe a que el tamaño de las islas es mayor que la longitud de coherencia de una óptica de LEED convencional, estimada en unos  $100\text{\AA}$  [Prk71].

A continuación, se realizó una caracterización estructural mediante LEED de una película de cobalto de un espesor apropiado para poder determinar la secuencia de apilamiento de la primera bicapa de Co [Fig96]: un 75% de la superficie cubierta con islas de 2 MC de altura, con una población despreciable en el tercer nivel atómico. Esto corresponde a un recubrimiento aparente de 1.5 MC y maximiza la superficie cubierta con una bicapa de cobalto, pues para recubrimientos mayores, el cobalto comienza a ocupar el tercer y superiores niveles y lo hace con mayor probabilidad que con la que rellena el 25% del área restante del sustrato [Fig95b, Fig94a]. El resultado del citado análisis [Fig96] es inequívoco en cuanto a la estructura de la primera bicapa de Co: ésta adopta *predominantemente* la secuencia FCC dictada por el sustrato, que impide así que el cobalto crezca en su estructura estable a temperatura ambiente (HCP). De hecho, dentro de las barras de error del ajuste de LEED, no se encuentran otros dominios. Este error, expresado en porcentaje de superficie cubierta con una secuencia de apilamiento distinta, depende de la profundidad a la que se encuentre la falta de apilamiento, pero se puede estimar típicamente en un 20% [Asc96]. Otro resultado

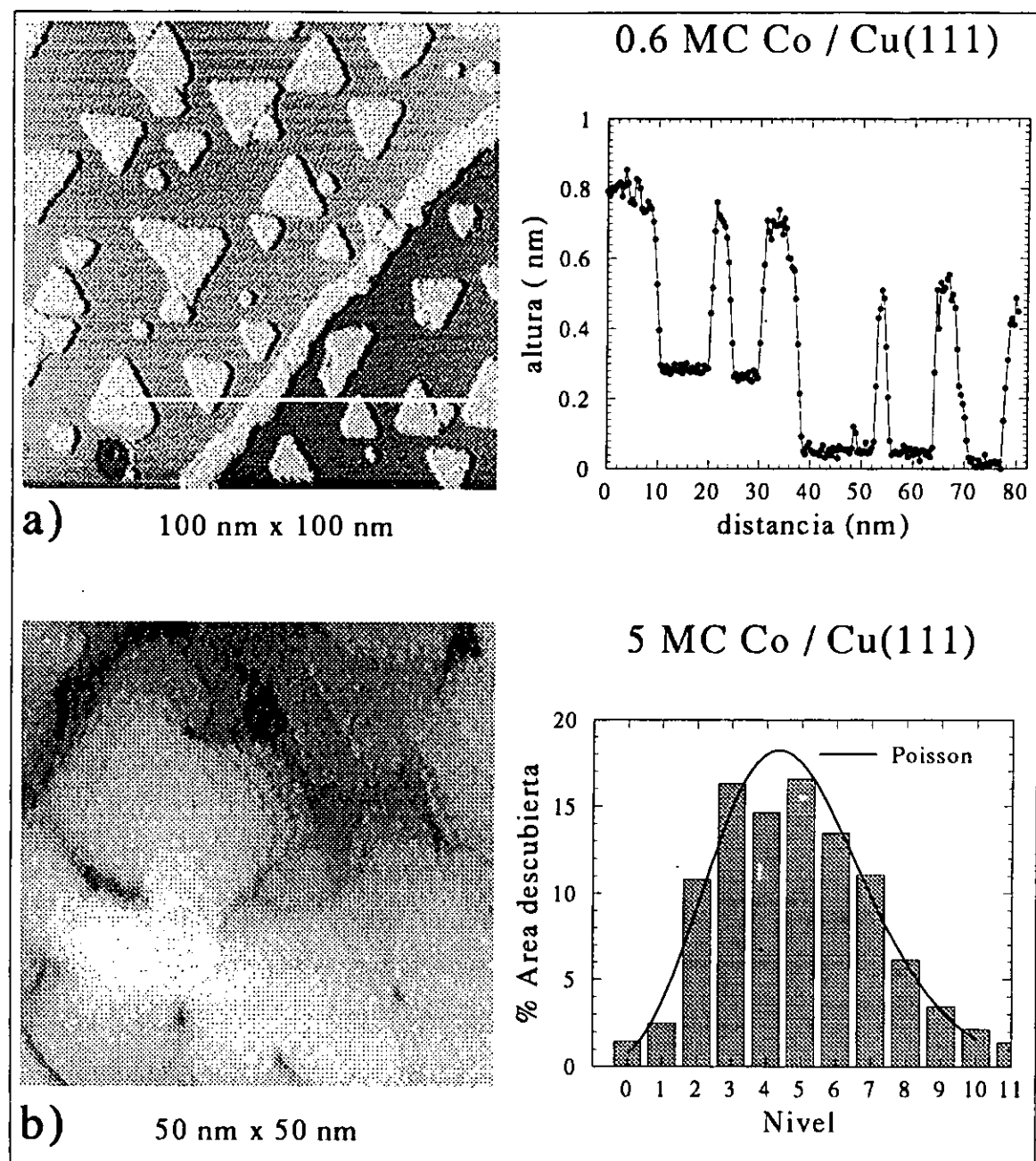


Figura 2.1: Imágenes de STM de películas de a) 0.6 MC y b) 5 MC de Co crecidas sobre Cu(111). A la derecha se representa en el primer caso el perfil topográfico medido sobre la línea marcada en la imagen y en el segundo, un histograma del área expuesta en cada nivel atómico, junto con un ajuste a una distribución de Poisson. Estos datos han sido extraídos de la referencia [Fig95b].

relevante del ajuste de las intensidades de LEED es la presencia significativa de Cu cubriendo el cobalto depositado a temperatura ambiente. Este material procede de una reacción de “ataque” producida por la deposición de los átomos de cobalto. Este efecto ya había sido observado anteriormente por varios autores [Rab94, Fig94a], si bien faltaba una cuantificación precisa del fenómeno.

El citado trabajo [Fig96] contribuyó decisivamente a dilucidar la secuencia de apilamiento dominante en la primera bicapa. Sin embargo, dejaba un punto abierto: la interpretación inicial en términos de cristalitos FCC maclados [Fig93] de las dos orientaciones de las islas triangulares de cobalto sobre la superficie Cu(111) no recibía así la confirmación esperada. En cuanto a las películas de cobalto de espesores mayores, si bien existía un consenso sobre el hecho de que a partir de un cierto número de capas la estructura del cobalto se hace mayoritariamente HCP, el valor exacto del recubrimiento para el que tiene lugar la transición, así como el carácter de ésta estaban aún bajo discusión [Ton93, Fau93, Kie93, Sce94, Hoc94, LeF95].

Por las razones expuestas anteriormente, se decidió proceder a una caracterización estructural lo más precisa posible de las películas epitáxicas de Co sobre Cu(111) con el doble fin de dar un paso más en el entendimiento de la estructura del sistema y de obtener una buena determinación de la estructura de las películas de cobalto sobre las que posteriormente se depositó el cobre para fabricar las bicapas epitáxicas Cu/Co/Cu(111).

### 2.1.2 Procedimiento experimental

La técnica experimental utilizada fue la medida de las intensidades difractadas de electrones de pequeña energía (LEED) como función de la tensión de aceleración de los electrones (curvas I-V). Dichas curvas contienen toda la información sobre la disposición atómica del material en la región superficial, pues la longitud de penetración de los electrones en el rango de energías propio de LEED, típicamente entre 50 y 500 eV, vale aproximadamente 4 o 5 capas atómicas. La extracción de la información estructural de las curvas I-V, sin embargo, es un proceso que dista de ser simple y requiere un esfuerzo computacional considerable debido a la importancia de los efectos dinámicos. Una breve descripción de los métodos de cálculo utilizados se da en el apéndice en el apartado A.2.2.

Se procedió a la deposición de películas de Co sobre Cu(111) de espesores entre 1.0 y 5 MC en la cámara de vacío y a la medida *in situ* de sus curvas I-V de LEED mediante un sistema de “Vídeo-LEED” (VLEED) del tipo AUTOLEED, descrito con detalle en varias referencias [Mül, Hei88, Hei95, Gem90]. El equipo fue aportado por Dr. Christoph Rath, del grupo de Prof. Dr. K. Heinz de la Universidad de Erlangen-Nürnberg, con cuya colaboración se realizaron las medidas en el laboratorio de la Universidad Autónoma de Madrid. El sustrato fue limpiado por medio de ciclos de bombardeo con

iones de Ar y recocido a 600°C. La deposición de Co se realizó por medio de un evaporador de bombardeo electrónico fabricado en el laboratorio. Los ritmos de evaporación fueron del orden de 1 MC por minuto y el sustrato se mantuvo siempre a temperatura ambiente durante la deposición. Los detalles relativos a la preparación del sustrato y la deposición de las películas se describen en el apéndice en los apartados A.5.1 y A.5.2. Los patrones de difracción producidos por todas las películas de Co fueron de simetría 1×1 con reflexiones nítidas y poco fondo de intensidad difusa, si bien éste tiende a aumentar con el espesor de la película depositada.

La calidad del patrón de difracción fue siempre suficiente para permitir la medida de las intensidades difractadas a temperatura ambiente hasta una energía de los electrones de 400 eV. Para cada recubrimiento se midieron 17 reflexiones distintas, que por la simetría ternaria del cristal se reducen a 5 familias de haces inequivalentes: (10), (01), (11), (20) y (02). El rango de energía total no degenerado asciende a unos 1000 eV en cada caso.

### Determinación de recubrimientos

El recubrimiento de Co ha sido determinado principalmente a partir del cociente entre las intensidades de las transiciones Auger de alta energía Cu<sub>920</sub> y Co<sub>716</sub> aplicando un modelo de recubrimiento del sustrato por  $n$  monocapas de adsorbato, tal como se expone en el apéndice A.4:

$$\frac{I(Cu_{920})}{I(Co_{716})} = S \frac{\alpha_{Cu}^n}{1 - \alpha_{Co}^n}, \quad (2.1)$$

donde  $S = Cu_{920}^\infty/Co_{716}^\infty$  representa el cociente entre las señales Auger de muestras volúmicas de ambos elementos medidas en las mismas condiciones; en este sistema experimental se tiene  $S = 1.2$ . Las cantidades  $\alpha_{Cu}^n$  y  $\alpha_{Co}^n$  describen la atenuación de las respectivas señales Auger de ambos elementos al atravesar  $n$  capas de cobalto. Los valores  $\alpha_{Cu} = 0.77$  y  $\alpha_{Co} = 0.72$  han sido determinados a partir de otros experimentos realizados en el laboratorio del autor en los que se midieron las señales Auger simultáneamente con la intensidad MEED difractada cuando se deposita Co sobre Cu(111) en presencia de un surfactante (Pb) [Cam96]. Éste hace que el Co crezca capa a capa sobre Cu(111) (ver capítulo 4) y por lo tanto, que se produzcan oscilaciones en la señal de MEED durante el crecimiento con una periodicidad correspondiente a una monocapa de material depositado. Esto aporta una información independiente sobre el recubrimiento y permite la calibración de éste. El proceso se explica con más detalle en el apéndice A.4.

En el rango de pequeños recubrimientos, en el que la sensibilidad de los picos Auger de alta energía es menor, se utilizó también la información aportada por las intensidades de las transiciones Auger de baja energía Cu<sub>61</sub> y Co<sub>53</sub>. Se pueden relacionar éstas directamente con el recubrimiento de Co gracias a los trabajos anteriores con STM



sobre el mismo sistema [Fig96, Fig95b].

## 2.2 Estructura de películas epitáxicas Co/Cu(111)

En la figura 2.2 se muestran las curvas I-V correspondientes a las reflexiones (10) y (01) del diagrama LEED de películas de cobalto de espesores crecientes depositadas sobre Cu(111). Se han incluido también, para comparar, las curvas del sustrato en la parte de abajo de la figura y las de un monocristal Co(0001) (ver capítulo 3) en la parte superior.

En la citada figura cabe destacar en primer lugar la evolución relativa de los haces (10) y (01): éstos son muy distintos entre sí para recubrimientos pequeños de Co, al igual que sucede en la superficie de partida Cu(111), mientras que evolucionan con el espesor de Co hasta hacerse prácticamente indistinguibles en la película de 5 MC. Esto refleja el hecho de que el patrón de difracción evoluciona gradualmente desde una simetría de orden 3 hasta otra de orden 6 a grandes recubrimientos, la misma que presenta la superficie Co(0001). Las dos reflexiones representadas son inequivalentes en la estructura FCC e iguales en la HCP. Esto se debe a que la intensidad difractada medida en el detector proviene de una zona de extensión macroscópica igual al tamaño del haz de electrones focalizado sobre la muestra: típicamente  $1 \text{ mm}^2$ . En dicha zona se encuentran muchas terrazas separadas por escalones normalmente monoatómicos. En la superficie (111) de un cristal FCC, con secuencia de apilamiento ...ABCABC..., el entorno local de cada átomo es el mismo para cualquiera de las tres terminaciones posibles (A, B o C), en particular, los vectores que unen un átomo superficial con sus vecinos sobre los que se asienta no cambian su orientación al pasar de una terraza a otra. Sin embargo, en el caso de la orientación (0001) de una estructura HCP esos vectores rotan  $180^\circ$  al cruzar un escalón monoatómico. Esto se debe a la disposición alternada de sus planos ...ABABAB... y en última instancia al hecho de que la estructura HCP no es una red primitiva sino que es necesaria una base formada por dos átomos para su descripción en términos de una red hexagonal simple.

Otro hecho que llama la atención en la figura 2.2 es la similitud entre las curvas I-V de las películas de Co de espesores inferiores a 1.5 MC y las del sustrato Cu(111), lo que sugiere que la principal secuencia de apilamiento del Co debe ser la FCC en este rango de recubrimientos. Sin embargo, incluso desde el principio se aprecian cambios respecto a las curvas del sustrato que se van haciendo más pronunciados según aumenta el recubrimiento y que siguen una evolución uniforme hasta transformarse en las curvas de películas de espesores mayores. Como ejemplos se pueden citar la evolución del grupo de picos en el rango (140-190 eV) y la desaparición de los picos a 105 y 250 eV en las curvas (10) o el desarrollo del hombro en la curva (01) a 145 eV. Estos cambios parecen indicar que puede haber una contribución, si bien minoritaria,

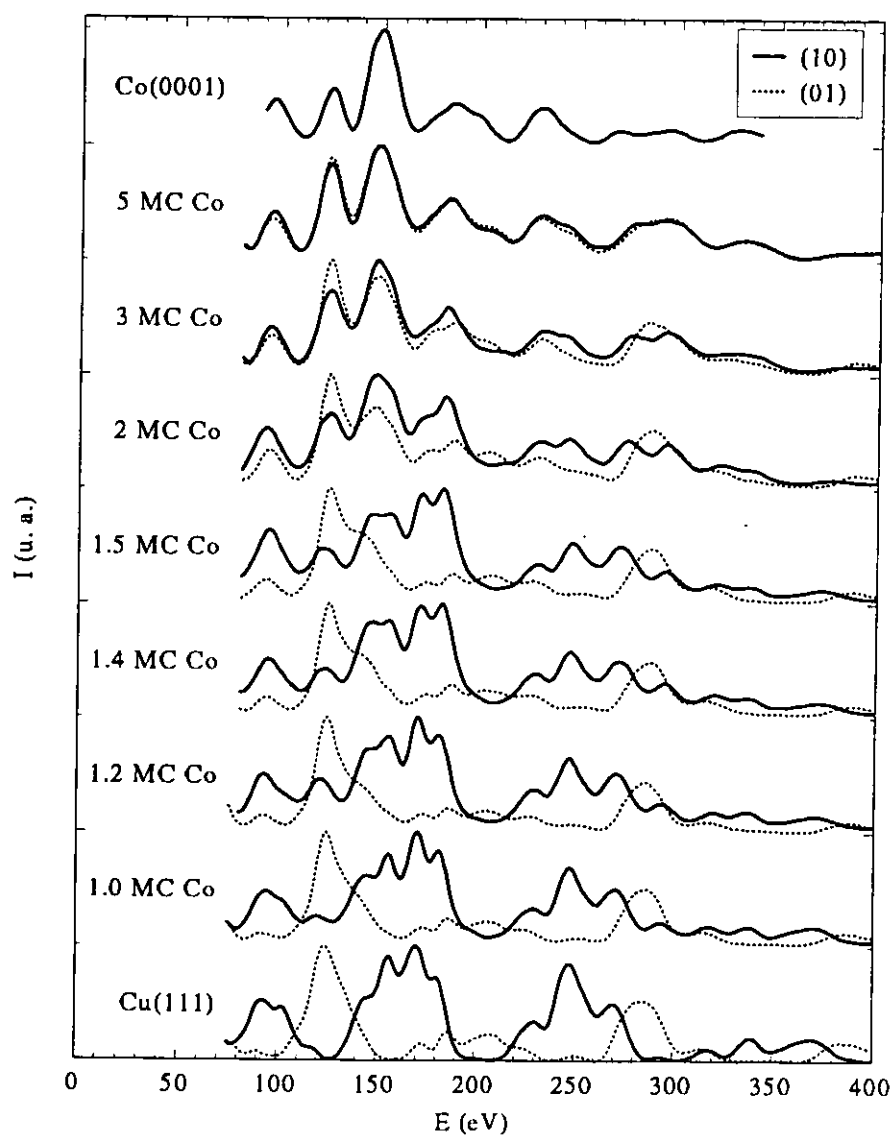


Figura 2.2: Curvas I-V de películas epitaxiales de Co sobre Cu(111) correspondientes a las reflexiones (10) y (01). A la izquierda de cada par de curvas se indica el recubrimiento de Co, que varía entre 1.0 y 5 MC. Se han añadido las curvas del sustrato Cu(111) en la parte inferior y de un cristal Co(0001) en la parte superior de la figura. Las curvas han sido desplazadas cantidades arbitrarias en la dirección vertical.

de otras secuencias de apilamiento distintas de la FCC incluso desde los primeros estadios del crecimiento en el sistema Co/Cu(111).

Por otra parte, la película de 5 MC muestra unas curvas I-V enormemente parecidas a las de un monocristal Co(0001), lo que sugiere que esa película debe presentar una secuencia de apilamiento mayoritariamente HCP, si bien también en este caso puede estar presente un resto de estructura FCC pues aún hay ciertas diferencias sutiles tales como las alturas relativas de los máximos a 130 y 150 eV.

El hecho de que la transición entre los dos tipos de simetría se produzca de forma continua, al menos como se puede intuir visualmente de la figura 2.2, sugiere que el mecanismo de la transición entre las estructuras FCC y HCP debe ser la paulatina introducción de faltas de apilamiento.

A continuación se pasa al estudio cuantitativo de la estructura de las películas de Co sobre Cu(111). Se procedió al análisis dinámico de las curvas I-V de LEED de las películas de 1.5, 2, 3 y 5 MC. Los resultados se exponen en las secciones siguientes.

### 2.2.1 1.5 MC Co/Cu(111)

En el análisis estructural de la película 1.5 MC Co/Cu(111), se consideraron primeramente modelos estructurales similares al que proporcionó el mejor ajuste a las curvas experimentales de LEED de una película similar [Fig96]. Éste contiene únicamente dominios en los que las capas están apiladas siguiendo la secuencia FCC del sustrato y difieren sólo en su composición. Sin embargo, fue imposible conseguir un acuerdo satisfactorio sin incluir dominios con otras secuencias de apilamiento. De todas las combinaciones posibles para dos capas, resulta ser necesaria la contribución de la que aparece esquemáticamente en la figura 2.3.

Como confirmación de la necesidad de todos los dominios presentes en el modelo, el ajuste empeora cuando se omite alguno de ellos. Se puede determinar que esto sucede así de manera estadísticamente significativa cuando el valor del factor de Pendry para el nuevo ajuste es mayor que el correspondiente al “mejor ajuste” en una cantidad mayor que la varianza de dicho factor, como expresa la relación A.16 [Pen80].

Los resultados del ajuste se muestran en la tabla 2.1 y también esquemáticamente en la figura 2.3. En la tabla se dan los porcentajes de la superficie ocupados por cada dominio y las distancias interplanares dentro de éstos. La calidad del ajuste se puede apreciar visualmente para algunas reflexiones en la figura 2.4 y se puede cuantificar por medio del factor de Pendry entre las curvas experimentales y teóricas. En este caso se obtiene  $R_P = 0.12$ , promediado sobre todas las reflexiones medidas. Los errores han sido calculados por medio de la varianza del factor de Pendry, según el procedimiento esbozado en A.2.2.

La cantidad de área del sustrato sin cubrir asciende a un 25%, en perfecto acuerdo con el análisis por STM previo [Fig96] y sus distancias interplanares son similares a

1.5 MC Co / Cu(111)				
	dominios Co(f.a.)	dominios Co-fcc	dominios Cu-Co-fcc	dominios Cu
Fracción (%)	$15 \pm 10$	$15^{+20}_{-15}$	$45^{+15}_{-10}$	$25 \pm 20$
$d_{12}(\text{\AA})$	$2.00 \pm 0.04$	$2.06 \pm 0.04$	$2.00 \pm 0.03$	$2.07 \pm 0.04$
$d_{23}(\text{\AA})$	$2.01 \pm 0.06$	$2.07 \pm 0.06$	$2.07 \pm 0.04$	$2.08 \pm 0.05$
$a_p(\text{\AA})$	2.55	2.55	2.55	2.55
$R_P$	0.12			
$var(R_P)$	0.024			

Tabla 2.1: Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED para la película de 1.5 MC de Co sobre Cu(111) de acuerdo con el modelo mostrado esquemáticamente en la figura 2.3. La cantidad  $a_p$  fue tomada de un ajuste realizado en un trabajo previo [Fig96] y su valor indica un crecimiento pseudomórfico. La abreviatura f.a. significa falta de apilamiento.

las encontradas en un cristal limpio Cu(111) [Pri98]. Las áreas relativas de bicapa formada únicamente por Co y por una capa de Co cubierta por una de Cu son del 30% y del 45%, respectivamente. Estos porcentajes de nuevo son muy similares, dentro de los márgenes de error, a los obtenidos previamente [Fig96].

Sin embargo, hay una diferencia significativa respecto al trabajo previo y es la presencia necesaria de un nuevo dominio consistente en dos capas de cobalto, los átomos de la primera ocupando el sitio de adsorción FCC del sustrato y los de la segunda directamente sobre los últimos del sustrato, esto es, produciendo una falta de apilamiento en la estructura FCC. Este dominio ocupa un 15% de la superficie, por lo

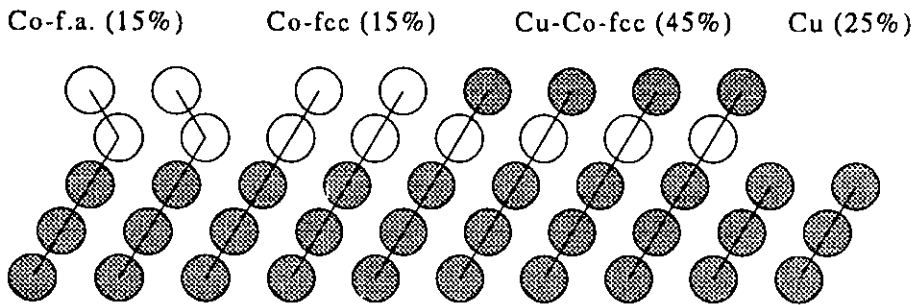


Figura 2.3: Representación esquemática del modelo que, con los parámetros de la tabla 2.1, proporciona el mejor ajuste a las curvas I-V experimentales de la película de 1.5 MC Co/Cu(111).

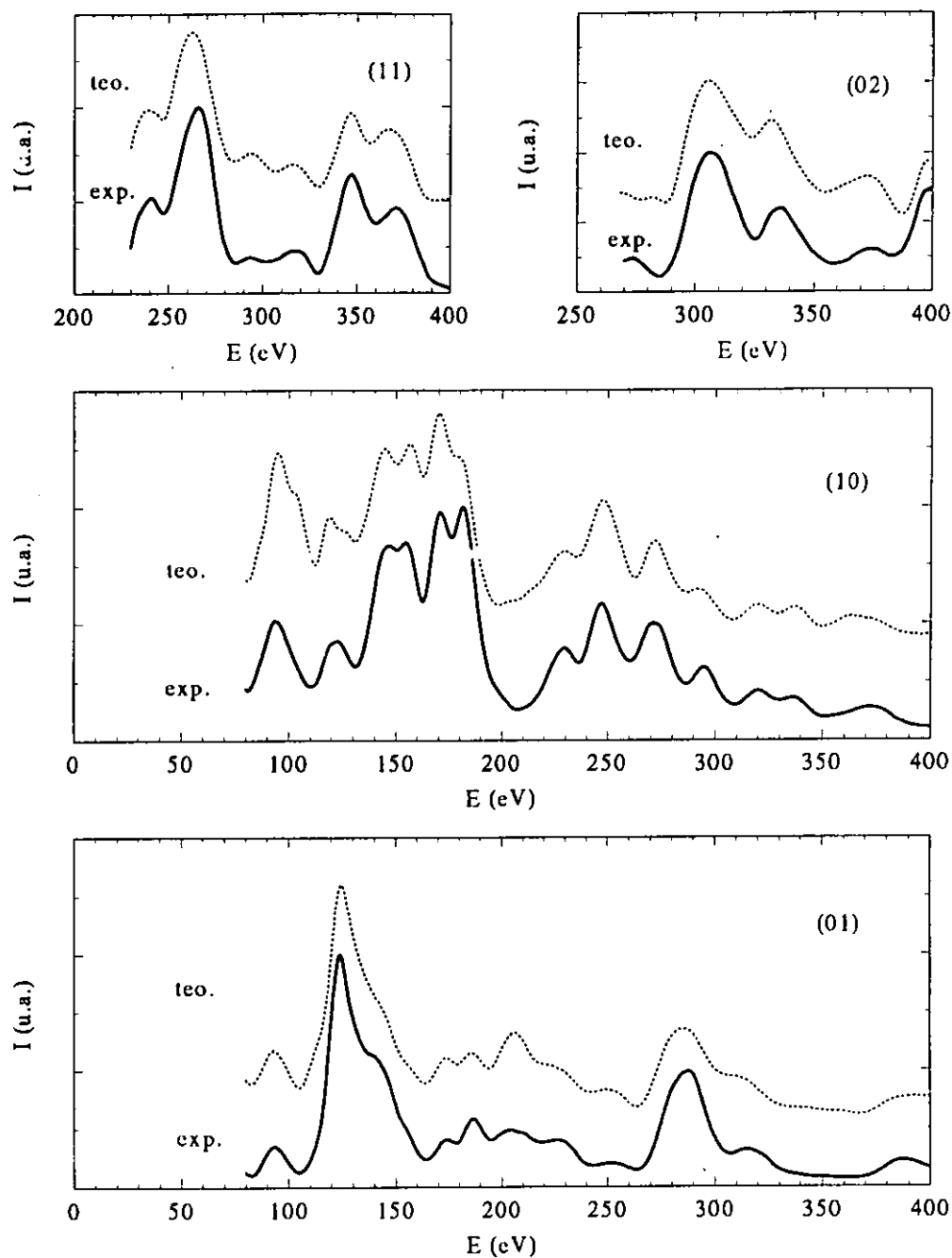


Figura 2.4: Comparación entre las curvas I-V de LEED experimentales de varias reflexiones en la película 1.5 MC Co/Cu(111) y las calculadas para el modelo de mejor ajuste, mostrado en la tabla 2.1 y la figura 2.3.

que su presencia es minoritaria respecto a los dominios con secuencia de apilamiento FCC, pero es estadísticamente significativa al estar fuera del margen de error. Por otra parte, cabía intuir la contribución de otra secuencia de apilamiento al observar las curvas I-V de la figura 2.2, como ya se señaló anteriormente: si bien las curvas correspondientes a recubrimientos menores de 1.5 MC son similares en general a las del sustrato, indicando así una secuencia de apilamiento FCC mayoritaria, se aprecian ciertas desviaciones respecto al Cu(111) que se van acentuando con el recubrimiento y acaban por transformarse en las estructuras características de la secuencia de apilamiento FCC. Por ello parece razonable esperar una cierta contribución de dominios con un principio de estructura HCP en una película de 1.5 MC de cobalto.

El dominio de Co que contiene la falta de apilamiento ocupa un 15% del total de la superficie y un 20% respecto a la superficie cubierta con una bicapa de material. En condiciones normales, una proporción así está cerca del límite de detección de técnicas que, como el LEED, promedian sobre regiones grandes de la superficie. En particular en el sistema Co/Cu(111), al presentar los diagramas de difracción siempre una estructura  $1 \times 1$ , la información aportada por el sustrato se superpone a la que proviene de la película en el espacio recíproco. Ello hace que para un nivel de acuerdo entre teoría y experimento de los considerados habitualmente como buenos ( $R_P \approx 0.2$ ) el porcentaje de área mínimo que debe ocupar una estructura que contenga una falta de apilamiento para ser detectada en las curvas I-V puede llegar a ser tan grande como un 30% [Asc96] y, por tanto, pueda pasar desapercibido incluso en un ajuste de aceptable calidad. Es de destacar el hecho de que debido a la excepcional calidad del ajuste obtenido en este trabajo ( $R_P = 0.12$ ), se ha podido detectar la presencia del dominio con dos capas de Co con una falta de apilamiento entre ellas ocupando una extensión del 15% de la superficie.

## Discusión

La principal conclusión del presente ajuste coincide con algunos estudios anteriores en el hecho de que la mayor parte de la primera bicapa de Co que crece sobre la superficie limpia de Cu(111) presenta una secuencia de apilamiento FCC, continuación de la del sustrato [Ton93, Sce94, Hoc94, LeF95, Fau93, Fig96]. Sin embargo, sólo dos autores habían determinado la presencia de faltas de apilamiento ya en la segunda capa [Kie93, Rab94]. La pequeñez de las regiones ocupadas por estos dominios ha podido ser la causa de que pasaran desapercibidos para tantos estudios estructurales. Sin embargo, sí deberían ser accesibles a una técnica microscópica como el STM que no promedia en el espacio real sino que es capaz de revelar detalles morfológicos muy locales. En este sentido, parece natural relacionar las islas triangulares de Co sobre Cu(111) en dos orientaciones rotadas entre sí  $60^\circ$  que han sido observadas por STM [Fig93, Fig94a, Fig94b, Ped97] (ver figura 2.1a) con la secuencia de apilamiento

de los planos atómicos que las forman, del modo sugerido en el primero de tales estudios [Fig93]. De acuerdo con esta interpretación, la orientación mayoritaria de las islas correspondería a la secuencia FCC continuación de la del sustrato y la minoritaria con la secuencia que contiene ya una falta de apilamiento entre la primera y la segunda capa. Para comprobar si esta interpretación es posible en términos cuantitativos, se puede estimar la cantidad de superficie cubierta por dominios con falta de apilamiento. De acuerdo con los estudios por STM anteriores, la fracción de islas con orientación minoritaria respecto al total de ellas oscila entre el 20% y el 40% [Fig95b]. Suponiendo que esta proporción en cuanto a número se mantiene también en cuanto a las áreas (lo que implica que dos islas de distintas orientaciones tienen en promedio el mismo tamaño, lo cual parece ser así por impresión visual, pero no ha sido cuantificado [Fig95b]), entonces es plausible que una extensión semejante pueda estar por debajo o en el límite de detección de técnicas de superficie que promedian, como el LEED. Así, es posible que en el estudio anterior de una bicapa de Co sobre Cu(111) por medio de LEED cuantitativo, incluso con un nivel de acuerdo entre teoría y experimento bastante bueno ( $R_P = 0.17$ ), una fracción semejante de dominios con faltas de apilamiento no fuera detectada [Fig96]. Como han resaltado otros autores, el sistema Co/Cu(111) presenta fenómenos de difusión medibles a temperatura ambiente [Fig94a, Rab94] y las pequeñas diferencias de energías involucradas, como la energía de una falta de apilamiento en cobalto ( $20 \text{ erg/cm}^2$  [Nab67]) hacen que la estructura del sistema pueda depender de parámetros como ritmo de deposición, temperatura del sustrato, densidad de escalones del sustrato [Rab94] etc.). En este sentido conviene destacar que varios autores han señalado la posible influencia de la densidad de escalones en el sustrato sobre la estructura de las películas crecidas [Fau93, Rat97]. Es razonable pensar que en un sustrato FCC con gran densidad de escalones se vea favorecida la secuencia FCC de las películas, pues las islas nucleadas en la parte inferior del escalón adoptarán preferentemente esa estructura para así maximizar la coordinación atómica.

En resumen, el resultado del presente análisis es compatible con las investigaciones anteriores sobre el mismo sistema y ofrece por primera vez una explicación para la presencia de islas triangulares de dos orientaciones distintas, que aparecen con las mismas alturas en las imágenes topográficas o de corriente constante [Fig93, Fig94a]. Muy recientemente, este resultado parece verse confirmado por un estudio mediante espectroscopía túnel (STS) realizada con STM, en el que, para determinados valores del voltaje entre punta y muestra, se observa una diferencia de contraste en las imágenes *espectroscópicas* entre islas de distintas orientaciones [Prg]. Estas imágenes son mapas de  $(dI/dV)$ , que bajo ciertas condiciones, es aproximadamente proporcional a la densidad local de estados de la muestra [Che93]. Esto indica una diferencia en la estructura electrónica de ambos tipos de islas, que podría tener dos causas: una diferente composición química o una diferente disposición geométrica. El primer caso parece descartable ya que no se observa nunca una altura diferente en imágenes topográficas. El aspecto

de la capa superior es el mismo incluso en experimentos de titración encaminados a distinguir el cobalto del cobre en la última capa [Fig96, Ped97] por medio de la adsorción selectiva de CO sobre el cobalto a temperatura ambiente. Queda pues, como explicación más plausible, una diferencia en la disposición geométrica de los planos atómicos que forman las islas, esto es, en su secuencia de apilamiento, confirmando así el resultado del presente trabajo.

Cabe, por último, añadir a la presente discusión, una referencia a un trabajo publicado recientemente en el cual se da cuenta de un estudio con STM del crecimiento de Co sobre Cu(111) a distintas temperaturas [Ped97]. En él se llega a la conclusión de que las islas de dos capas de altura contienen en realidad *tres* capas con átomos de cobalto, estando la más profunda de ellas incrustada en el sustrato. Las capas estarían formadas por dominios separados de cobre y de cobalto, esto es, no habría mezcla a nivel atómico. Este resultado también sería compatible con el ajuste presentado anteriormente, ya que la principal diferencia entre ambos modelos es la diferente distribución de átomos de Co y Cu en la segunda y tercera capas atómicas. Teniendo en cuenta que los factores de dispersión atómicos de Co y Cu son bastante similares y que la posibilidad de distinción entre ambos elementos decae rápidamente con la profundidad dentro del material [Rat97], la única diferencia medible entre los dos modelos es un aumento de la cantidad real de Co presente en la superficie. Pero dado que la diferencia está principalmente en la tercera capa, nuestra técnica de determinación del recubrimiento (AES) será también escasamente sensible a la diferencia entre ambos modelos. En particular, las transiciones Auger de baja energía, las más apropiadas en este rango de recubrimientos y a cuyas energías se estima un recorrido libre medio de 1.3 MC [Fig95b], no darían resultados distintos para el recubrimiento dentro de los márgenes de error estimados. En resumen, el modelo presentado por Pedersen *et al.* [Ped97] sería también compatible con nuestros resultados y estaría de acuerdo con las interpretaciones de los experimentos [Ton93, Hoc94, LeF95] que proponen la aparición de dominios con faltas de apilamiento en la película de Co a partir de la tercera capa atómica de cobalto.

### 2.2.2 5 MC Co/Cu(111)

Las curvas I-V de LEED correspondientes a la película de 5 MC de cobalto presentan una simetría de orden 6 prácticamente perfecta. Se puede apreciar en la parte superior de la figura 2.2 por la similitud de los haces (10) y (01). Esta simetría puede ser producida, en principio, por dos tipos de apilamiento de los planos atómicos: en primer lugar, la coexistencia al 50% de las dos secuencias de apilamiento FCC, una la que continúa la secuencia del sustrato y otra la imagen especular de ésta. Cada una de ellas da una simetría de orden 3 y, si el espesor de la película en FCC es suficientemente grande, la relación entre ambas consiste en el intercambio de los haces (10) por



los (01). La segunda posibilidad es una secuencia de apilamiento HCP predominante en la profundidad explorada por LEED. De esta forma, la presencia de los dos tipos de dominios, los terminados en A y en B respectivamente, produce de nuevo una simetría de orden 6 en el patrón de difracción, a pesar de que cada uno de los dominios por separado produciría una simetría ternaria. Basta observar el parecido de las curvas de la película con las que se miden sobre un monocristal Co(0001) (curva superior en la figura 2.2) para determinar que es la segunda de estas posibilidades de apilamiento la que debe presentar la película. En la tabla 2.2 se presentan los resultados del ajuste realizado mediante la teoría dinámica de difracción de electrones. Se incluyeron tres tipos de dominios de cobalto en el modelo, tal como se ilustra esquemáticamente en la figura 2.5: los dos con terminaciones distintas de la secuencia HCP más uno que continúa la secuencia FCC del sustrato. En la figura 2.6 se puede apreciar visualmente la calidad del ajuste por comparación directa de las curvas experimentales y las teóricas que predice el modelo.

5 MC Co / Cu(111)			
	dominios hcp1	dominios hcp2	dominios fcc
Fracción (%)	45 ± 5	45 ± 5	10 ± 7
$d_{12}(\text{\AA})$	1.96 ± 0.02	1.98 ± 0.02	2.04 ± 0.03
$d_{23}(\text{\AA})$	2.04 ± 0.03	2.04 ± 0.03	2.02 ± 0.05
$d_{34}(\text{\AA})$	1.99 ± 0.05	1.99 ± 0.05	2.025 (no ajustado)
$a_p(\text{\AA})$	2.51 ± 0.02	2.51 ± 0.02	2.51 ± 0.04
$R_P$	0.055		
$var(R_P)$	0.014		

Tabla 2.2: Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED para la película de 5 MC de Co sobre Cu(111) de acuerdo con el modelo mostrado en la figura 2.5.

El resultado principal del ajuste es la presencia mayoritaria, en iguales proporciones, de los dos dominios HCP esperados (cada uno ocupa un 45% de la superficie). Los valores obtenidos para las distancias interplanares dentro de cada dominio son iguales dentro de los márgenes de error, lo que refuerza la confianza en el método de ajuste y elimina sospechas de una posible determinación de un número excesivo de parámetros. En los mencionados dominios, la distancia de la última capa de Co a la anterior,  $d_{12}$ , está contraída un  $(4 \pm 1)\%$  respecto a  $d_b = 2.05 \text{\AA}$ , la distancia interplanar de Co HCP. Esto es lo que sucede en muchas superficies metálicas. La distancia  $d_{23}$  está muy próxima a la de volumen, mientras que  $d_{34}$  apunta a una nueva contracción  $\Delta d_{34}/d_b = (-3 \pm 2)\%$ . Por lo tanto, hay indicios de una relajación oscilatoria de las distancias interplanares en la película de Co cerca de la superficie.

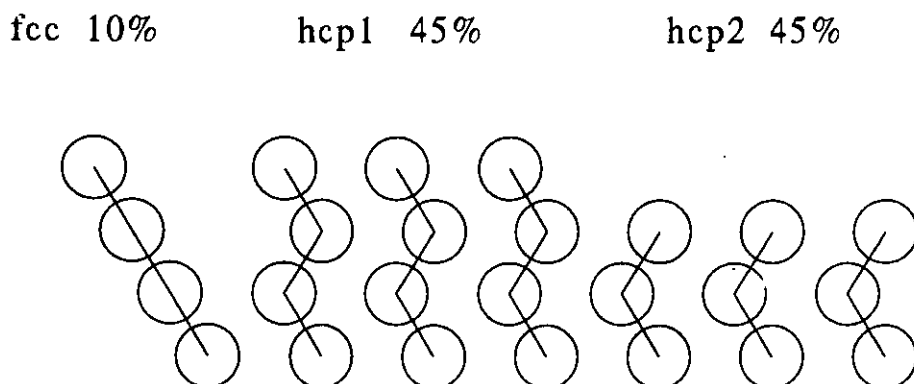


Figura 2.5: Modelo que representa la estructura de una película de 5 MC de cobalto sobre Cu(111). Las distancias interplanares dentro de cada dominio se indican en la tabla 2.2.

Asimismo, el ajuste arroja la presencia muy minoritaria pero fuera del margen de error ( $10 \pm 7\%$ ) de un dominio en el que las capas de cobalto están apiladas siguiendo la secuencia FCC del sustrato. La explicación más plausible para este dominio se obtiene si consideramos la morfología de la película, tal como se muestra esquemáticamente en la figura 2.7. Los estudios previos sobre el sistema Co/Cu(111) muestran como la distribución de niveles expuestos de la película de Co por encima de la primera bicapa sigue bastante aproximadamente una distribución de Poisson [Fig95b], como se ve en la figura 2.1b. Este hecho se interpreta en términos de una barrera de potencial (barrera de Ehrlich-Schwoebel [Ehr66, Scw66]) en el borde de los escalones que dificulta la difusión intercapas e impide a los átomos que han caído en un determinado nivel descender al nivel inmediatamente inferior y rellenar los huecos presentes en éste. Existen numerosas evidencias de la presencia de dicha barrera durante el crecimiento a temperatura ambiente en las caras (111) de los metales FCC [Bot92, Wul96].

Así, es posible que la contribución del 10% de película con apilamiento FCC que detectan los electrones de LEED provenga de la primera bicapa o de las capas inmediatamente siguientes que mantienen ese apilamiento y que posteriormente quedan al descubierto en el fondo de las "pirámides" que produce la distribución de Poisson, como se ilustra en la figura 2.7.

Otro resultado que proporciona el ajuste es el parámetro de red lateral de la película. En los dominios de cobalto HCP obtenemos  $a_p = (2.51 \pm 0.02)\text{\AA}$ , un valor que coincide con el del cobalto HCP. En el caso de la fracción con secuencia de apilamiento FCC el resultado es el mismo, pero debido a la pequeñez de estos dominios, la barra de error es tan grande en este caso ( $\pm 0.04\text{\AA}$ ) que abarca también el valor correspondiente al Cu ( $2.55\text{\AA}$ ), lo que no permite establecer ningún resulta-

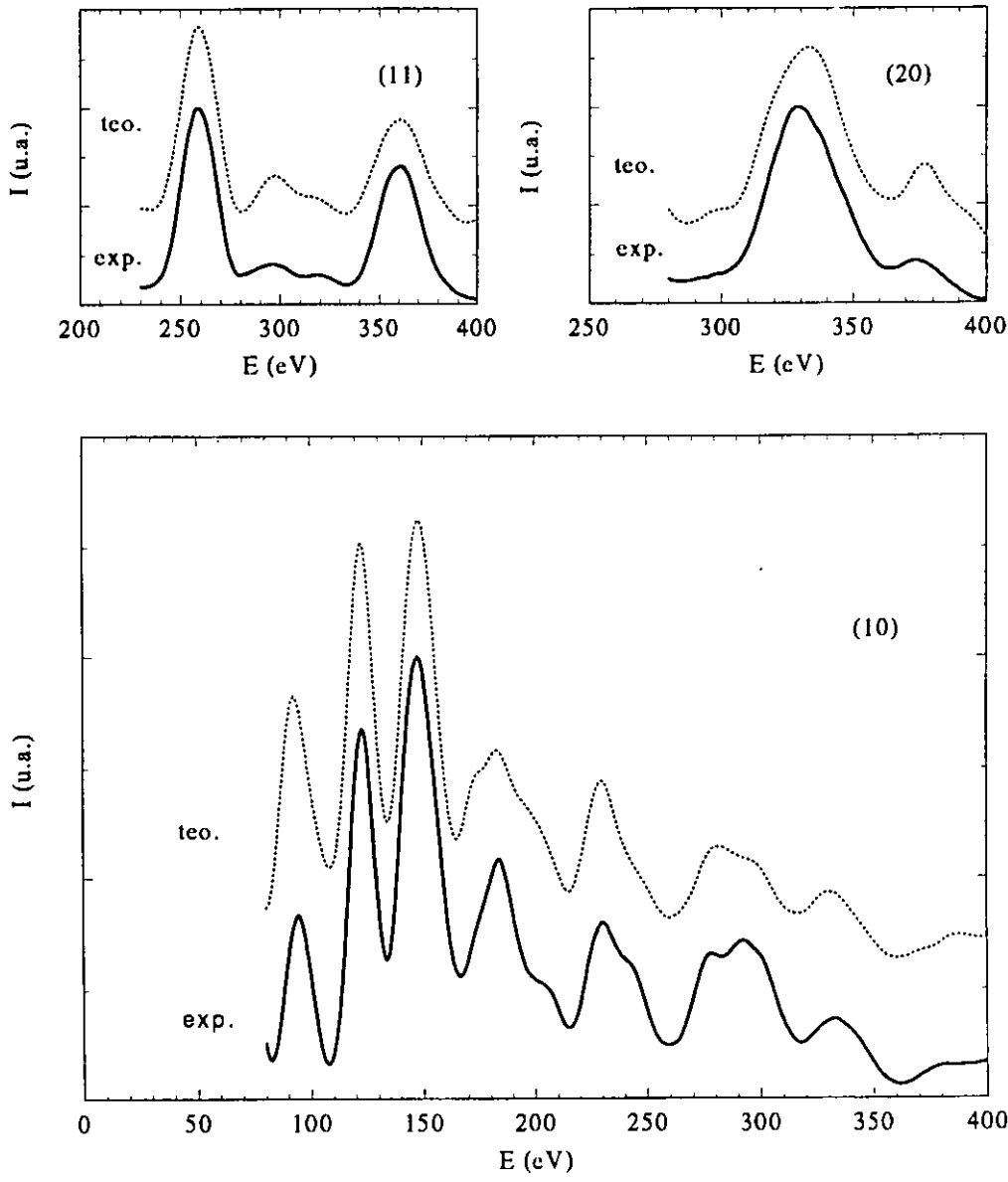


Figura 2.6: Comparación entre las curvas I-V experimentales de la película de 5 MC de Co sobre Cu(111) y las que proporciona el modelo de mejor ajuste, presentado en la tabla 2.2 y la figura 2.5, para varias reflexiones.

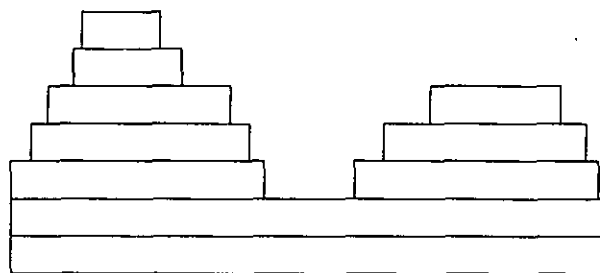


Figura 2.7: Modelo que muestra esquemáticamente la distribución de niveles en la película de 5 MC de Co sobre Cu(111).

do estadísticamente significativo. Conviene destacar que los códigos empleados en el cálculo de las intensidades LEED no permiten incluir dominios en los que las capas apiladas tengan distintos parámetros de red laterales [VHo79], sino que debe ser único dentro de cada dominio. De esta forma, el valor de  $a_p$  obtenido representa un valor promediado sobre una zona de una profundidad igual a la longitud de penetración del haz de electrones [Mül95b]. El hecho de que en el ajuste se obtenga un valor de  $a_p$  correspondiente al Co en volumen quiere decir que, dentro de la profundidad de análisis del LEED, la película de Co estudiada ha relajado su parámetro de red lateral prácticamente por completo. Las películas de 1.5 MC son aún pseudomórficas respecto al sustrato [Fig96]. El mecanismo por el cual una película inicialmente pseudomórfica acaba por relajarse al parámetro de red de volumen a partir de un cierto espesor crítico es, con toda probabilidad, la introducción de defectos cristalográficos tales como dislocaciones de desajuste ("misfit dislocations") [VdM63].

### 2.2.3 Películas de recubrimientos intermedios

En las secciones anteriores se han presentado los resultados de los análisis estructurales de películas epitaxiales de Co sobre Cu(111) con espesores de 1.5 MC y 5 MC respectivamente. Se han expuesto con cierto detalle pues, como se señaló anteriormente (2.1), sobre esas películas se depositaron a continuación varias capas de Cu para fabricar las bicapas que serán analizadas en la sección siguiente (2.3). Se ha visto en la sección 2.2 que en la película de 1.5 MC predomina la estructura FCC dictada por el sustrato, mientras que en la de 5 MC lo hace la HCP propia del Co a temperatura ambiente. Cabe esperar pues, que en películas de espesores comprendidos entre estos dos analizados se produzca una transición en la que la fracción de superficie con una secuencia de apilamiento HCP aumente con el espesor de la película de Co, tal como sugiere la evolución de las curvas I-V de LEED presentadas en la figura 2.2.

Con el fin de aportar una visión lo más completa posible sobre la evolución estructural del sistema epitáxico Co/Cu(111), se incluyen en este apartado los resultados de los análisis de dos películas de Co, de espesores de 2 y 3 MC, respectivamente, por medio de LEED cuantitativo. Por otra parte, estos resultados también son novedosos, pues este rango de recubrimiento en el que se produce la transición FCC-HCP no ha sido abordado en los estudios publicados previamente sobre el sistema Co/Cu(111) [Fig96, Mül96a].

2.0 MC Co / Cu(111)				
	dominios hcp2 Co	dominios hcp1 Co	dominios fcc1 Cu-Co	dominios fcc2 Cu
Fracción (%)	$20^{+10}_{-5}$	$40 \pm 10$	$30^{+7}_{-10}$	$10^{+10}_{-8}$
$d_{12}(\text{\AA})$	$1.99 \pm 0.03$	$1.99^{+0.02}_{-0.03}$	$1.99^{+0.03}_{-0.04}$	$2.09 \pm 0.07$
$d_{23}(\text{\AA})$	$1.99 \pm 0.06$	$2.03 \pm 0.02$	$2.08^{+0.04}_{-0.03}$	$2.20 \pm 0.12$
$a_p(\text{\AA})$	$2.52 \pm 0.02$	$2.52 \pm 0.02$	$2.55 \pm 0.02$	$2.55 \pm 0.02$
$R_P$	0.05			
$var(R_P)$	0.01			

Tabla 2.3: Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED para la película de 5 MC de Co sobre Cu(111) de acuerdo con el modelo mostrado en la figura 2.9.

3 MC Co / Cu(111)				
	dominios hcp3 Co	dominios hcp2 Co	dominios hcp1 Co	dominios fcc1 Cu-Co
Fracción (%)	$15 \pm 10$	$35 \pm 10$	$30 \pm 10$	$20^{+10}_{-5}$
$d_{12}(\text{\AA})$	$1.94 \pm 0.04$	$1.97 \pm 0.02$	$2.02 \pm 0.04$	$2.05 \pm 0.04$
$d_{23}(\text{\AA})$	$2.11 \pm 0.06$	$2.02^{+0.03}_{-0.02}$	$2.00 \pm 0.06$	$2.05 \pm 0.06$
$a_p(\text{\AA})$	$2.52 \pm 0.02$	$2.52 \pm 0.02$	$2.52 \pm 0.02$	$2.55 \pm 0.02$
$R_P$	0.05			
$var(R_P)$	0.01			

Tabla 2.4: Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED de la película de 3 MC de Co sobre Cu(111) de acuerdo con el modelo mostrado en la figura 2.9.

En las tablas 2.3 y 2.4 se muestran los parámetros estructurales que se obtienen del ajuste dinámico de las intensidades de LEED de las películas de 2 y 3 MC de Co sobre Cu(111). En la figura 2.9 se muestran esquemáticamente las secuencias de apilamiento presentes en cada uno de los dominios que aparecen en los respectivos ajustes. En la

figura 2.8 se puede apreciar visualmente la calidad del ajuste para las reflexiones (10) de ambas películas.

Se ve en las tablas cómo la fracción de superficie con apilamiento HCP aumenta con el recubrimiento. En una nueva tabla, la 2.5, se muestra, a modo de resumen, para cada uno de los recubrimientos de Co analizados, la fracción de la superficie que contiene al menos una falta de apilamiento y que ha iniciado, por tanto, la transición hacia la estructura HCP. También se da el resultado desglosado por niveles, esto es, se indica en cada recubrimiento la fracción de cada nivel en la que se introduce una falta de apilamiento.

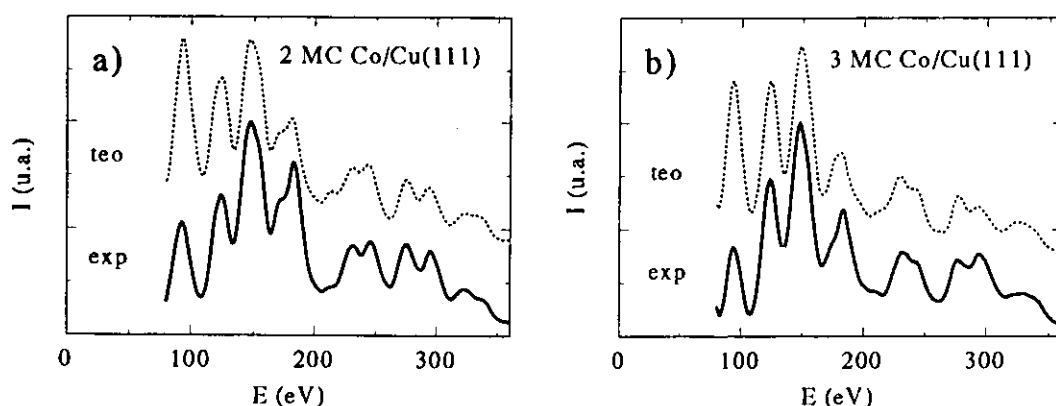


Figura 2.8: Comparación entre las curvas I-V de las reflexiones (10) experimentales y teóricas de películas de a) 2 MC Co y b) 3 MC de Co crecidas sobre Cu(111). Los parámetros de los ajustes se indican en las tablas 2.3 y 2.4.

Co / Cu(111)				
	1.5 MC	2 MC	3 MC	5 MC
Fracción Cu (%)	45	30	20	0
Fracción HCP (%)	15	60	80	90
HCP 2ª capa (%)	15	20	15	-
HCP 3ª capa (%)	-	40	35	-
HCP 4ª capa (%)	-	-	30	-

Tabla 2.5: Evolución con el recubrimiento de la fracción total de superficie en la que ha comenzado la transición a HCP, así como la distribución en profundidad de las faltas de apilamiento. En la primera línea se indica además el porcentaje de superficie cubierta por Cu.

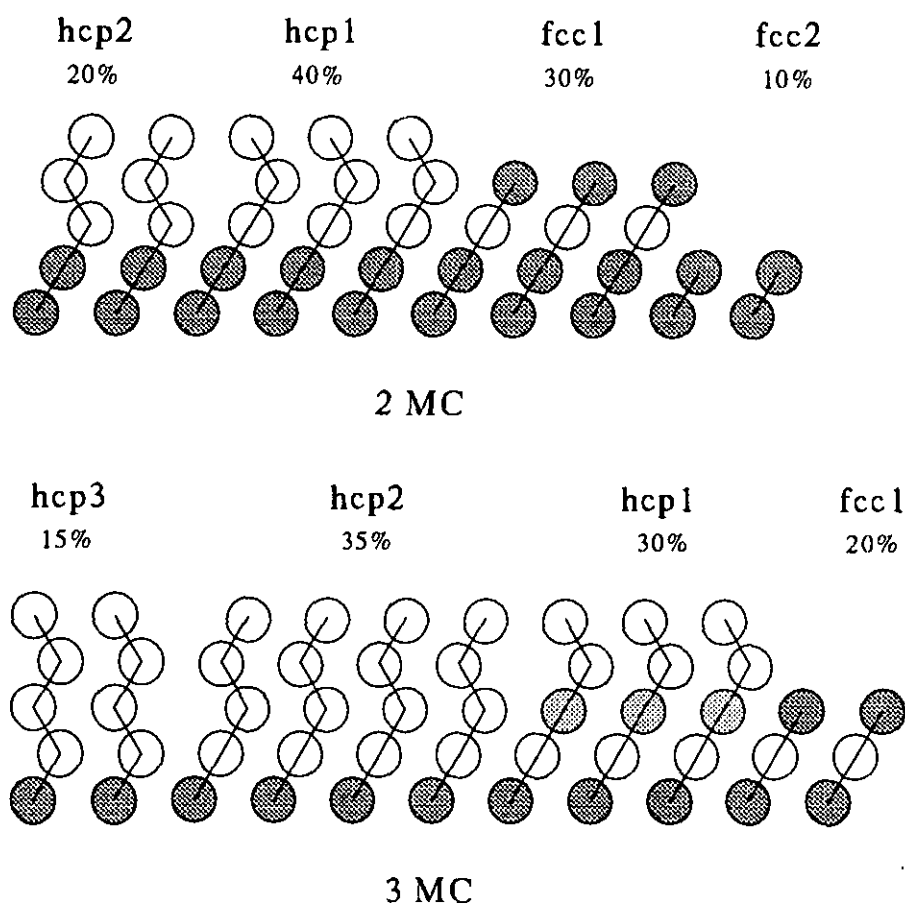


Figura 2.9: Representación esquemática de los dominios presentes en los modelos de mejor ajuste de las películas de 2 y 3 MC de Co sobre Cu(111). Los parámetros de cada dominio se muestran en las tablas 2.3 y 2.4.

Se observa de nuevo en la tabla 2.5 como la película de 1.5 MC se encuentra mayoritariamente apilada según la estructura FCC dictada por el sustrato. A partir de la tercera capa comienza la introducción más significativa de faltas de apilamiento en la película de Co de forma que aumenta la cantidad de átomos de cobalto adsorbidos en sitios HCP. Se deduce de la tabla que, una vez que formada una fracción de una capa con una falta de apilamiento respecto al nivel inferior y por lo tanto, comenzada la secuencia HCP, el cobalto que crece sobre esa región mantiene dicha estructura en todos los niveles sucesivos. Eso se manifiesta en la tabla 2.5 en la constancia aproximada de las fracciones según la dirección horizontal, dentro de los márgenes de error en la extensión de los dominios. Se estiman éstos en torno al 10% (ver las tablas de las secciones 2.2.1 y 2.2.2). A partir de la segunda capa, el Co que nuclea para formar los sucesivos niveles hace que aumente la fracción de la superficie con estructura HCP entre un 30% y un 40% por cada nivel. Hay que añadir a esto la morfología de la película que a grandes espesores muestra un extenso frente de crecimiento como se ilustra en la figura 2.7. Ello hace que la película de 5 MC tenga un espesor lo suficientemente grande para impedir, debido a la penetración finita de los electrones, obtener información sobre las capas, ya muy profundas, a las que ha tenido lugar la transición dentro de cada dominio. Otro resultado global es la presencia de Cu en la superficie externa de la película de Co, que va disminuyendo con el recubrimiento hasta hacerse indetectable en la película de 5 MC. Es razonable que suceda así, pues la reacción de mezclado que tiene lugar al encontrarse los átomos de Co con la superficie de Cu debe disminuir en importancia a medida que el recubrimiento de cobalto aumenta.

## 2.3 Bicapas Cu/Co/Cu(111): Estructura y morfología

Se ha visto en la sección 2.2 que la estructura de películas ultradelgadas de Co crecidas epitáxicamente a temperatura ambiente sobre Cu(111) presenta una evolución continua desde una secuencia mayoritariamente FCC para recubrimientos inferiores a 1 MC hasta una estructura prácticamente por completo HCP para recubrimientos en torno a 5 MC. Esperaríamos pues, que superredes Co/Cu con orientación (111) presentaran predominantemente esta última secuencia de apilamiento en las capas de Co cuando el espesor de éstas sea igual o mayor que aproximadamente 6 MC (unos 12Å). Sin embargo, existen numerosos ejemplos de investigaciones en las que se encuentra que la secuencia de apilamiento de las capas de cobalto es mayoritaria e incluso completamente FCC:

- 35% de fracción HCP para multicapas con espesores de Co de hasta 40Å (espesores de Cu: 25Å) [Lam89]



- “muy pequeña cantidad” de HCP [deG91]
- secuencia de apilamiento exclusivamente FCC (maclada) para espesores de hasta 55Å de Co [Böd93]
- cobalto predominantemente FCC con películas de 15Å de espesor (espesores de Cu de 5 a 11 Å) [Gre92]
- FCC maclado para espesores de Co de 11Å [Par92]
- estructura FCC para capas de Co de 15Å y de Cu entre 5 y 20Å [How94]

Con el objeto de dar un paso más hacia la comprensión de la estructura de un objeto artificial como una superred, se decidió emprender la fabricación y caracterización de *bicapas* epitáxicas formadas por la deposición de varias capas atómicas de cobre sobre películas muy delgadas de Co crecidas, a su vez, epitáxicamente sobre Cu(111). Estas estructuras son aptas así para su estudio por medio de nuestras técnicas de análisis superficial, LEED, AES y STM. Procedimos a la deposición de Cu sobre películas de cobalto muy bien caracterizadas (sección 2.2) y a la medida de las curvas I-V de sus patrones de difracción con el fin de determinar la cristalografía de estas heteroestructuras. También fueron investigadas por medio del STM con el objeto de analizar su morfología superficial.

Puesto que, como hemos visto en los apartados anteriores, la estructura de las películas de Co es muy distinta según su espesor sea menor o mayor de típicamente 2 MC, decidimos fabricar dos tipos de bicapas: se evaporaron varias capas de Cu por una parte, sobre una película de 1.5 MC de Co con estructura predominantemente FCC (ver apartado 2.2.1) y por otra, sobre una película de estructura mayoritariamente HCP, tal como la de 5 MC de Co analizada en el apartado 2.2.2.

En la figura 2.10 se muestran las curvas I-V de LEED correspondientes a las reflexiones (10) y (01) medidas en las siguientes heteroestructuras: 3MC Cu/1.5MC Co/Cu(111) y 2MC Cu/5MC Co/Cu(111), que llamaremos en lo sucesivo bicapa I y bicapa II, respectivamente. Se han incluido para comparar, las curvas medidas sobre el sustrato Cu(111) en la parte inferior de la figura y las de un monocristal Co(0001) en la parte superior, además de las esperadas para una muestra maclada de Cu(111). En este hipotético cristal estarían presentes al 50% dominios con las dos secuencias de apilamiento FCC, imágenes especulares una de otra y presentaría una simetría de orden 6 en su patrón de difracción. La intensidad de la reflexión (10) ha sido simulada por medio de la suma de las intensidades experimentales de las reflexiones (10) y (01) del cristal Cu(111).

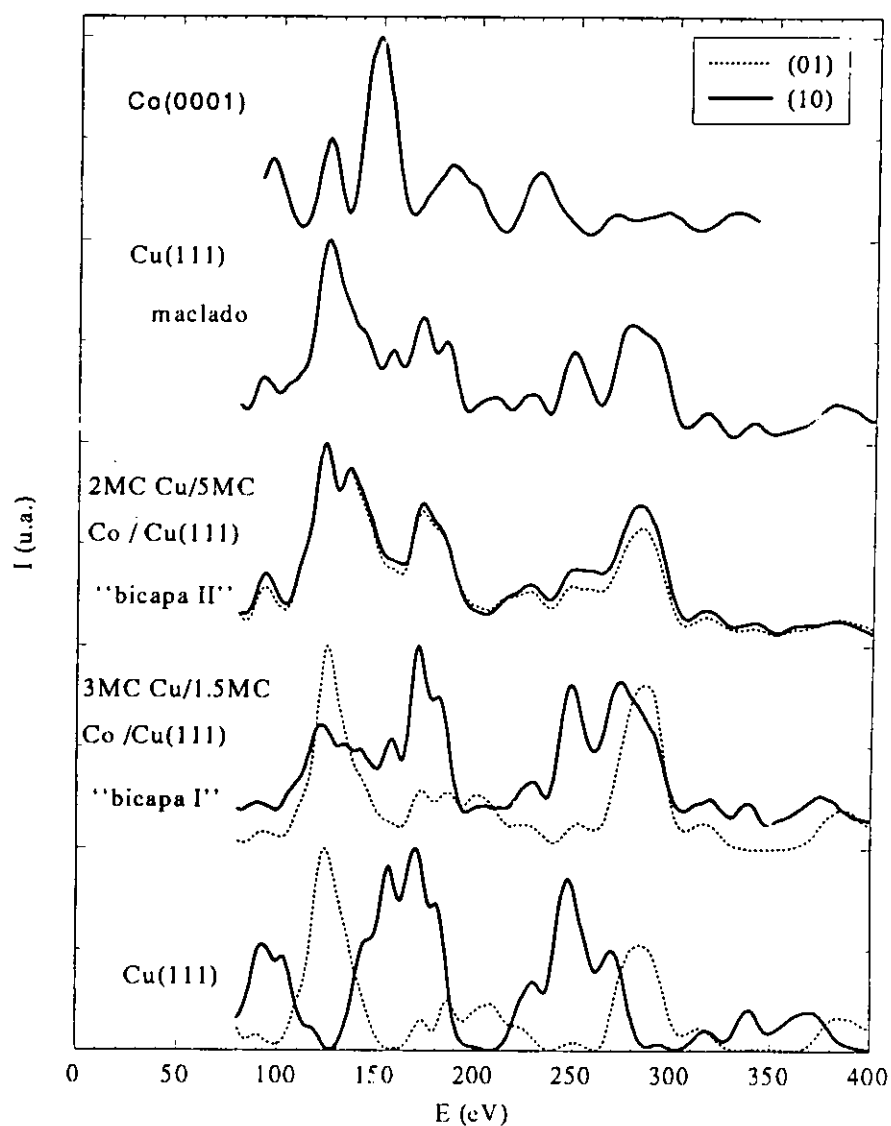


Figura 2.10: Curvas I-V de bicapas Cu/Co/Cu(111). Se muestran en la parte central las intensidades correspondientes a las reflexiones (10) y (01) de las bicapas I (Cu sobre Co FCC) y II (Cu sobre Co HCP). En la parte inferior se incluyen las curvas del sustrato Cu(111) y en la superior, las de un hipotético cristal Cu(111) maclado y un monocristal Co(0001).

## Procedimiento experimental

El procedimiento experimental seguido fue idéntico al descrito en el apartado 2.2 en lo que se refiere a la deposición de las películas Co/Cu(111). De hecho, en algunos casos, se evaporó el Cu sobre las películas de Co analizadas en la sección 2.2. Se describe a continuación brevemente el procedimiento y se dejan los detalles para el apéndice A.5.

Para la deposición del cobre se utilizó un evaporador fabricado en el laboratorio consistente en un recipiente de tántalo en el que se encuentran embutidos varios hilos de Cu de alta pureza y que se calienta por bombardeo electrónico (ver apartado A.5.2). Los ritmos de deposición fueron muy similares a los empleados para la fabricación de las películas de cobalto, esto es, del orden de 1 MC por minuto y el sustrato se mantuvo siempre a temperatura ambiente. Tras la deposición del Cu, en todos los casos se observó un diagrama de difracción LEED con simetría 1x1 de calidad incluso superior al producido por la película de Co correspondiente. El número de reflexiones medidas y los rangos totales de energía son prácticamente idénticos al caso de las mencionadas películas (sección 2.2), así como el sistema experimental empleado (AUTOLEED).

Se observa en la figura 2.10 que la simetría del patrón de difracción es ternaria en la bicapa que contiene una capa delgada de Co, y de orden 6 en la que se creció sobre la película de 5 MC de cobalto, en la que las curvas de los haces (10) y (01) son prácticamente idénticas. Asimismo, se aprecia cómo las curvas correspondientes a la bicapa I tienen bastante parecido con las de Cu(111), mientras que las de la bicapa II por el contrario, son mucho más semejantes a las de un cristal Cu(111) *maclado*, en particular, son muy distintas de las que produce la estructura HCP de Co(0001). En este caso, pues, *no parece que la película de Co imponga su secuencia de apilamiento al cobre que la recubre.*

De acuerdo a estas observaciones, se espera el predominio de la secuencia de apilamiento FCC en el caso de la bicapa I: se trata de la prolongación de la del sustrato y de la mayor parte de la película de Co (ver sección 2.2.1) y seguramente contendrá alguna contribución minoritaria de otras secuencias. Por el contrario, en la bicapa II se espera la presencia en similares proporciones de las dos maclas FCC relacionadas entre sí por un giro de 180° y que corresponden a las secuencias de apilamiento ...ABCABC... y ...ACBACB... Se verá en la sección siguiente que es básicamente esto lo que se obtiene del cálculo dinámico de intensidades LEED.

Con el objeto de estudiar la morfología superficial de las bicapas Cu/Co/Cu(111) fueron analizadas por medio de STM unas heteroestructuras fabricadas *in situ* en condiciones iguales que las empleadas en el caso de las películas estudiadas por LEED; se emplearon ritmos similares de deposición y la misma temperatura del sustrato y se eligieron unos espesores de las capas de cobre y de cobalto lo más parecidos posibles a las analizadas por LEED. En concreto, se fabricó una bicapa 3 MC Cu/1.3 MC Co/Cu(111),

cuya estructura debe ser muy similar a la denominada bicapa I y otra de espesor nominal 2 MC Cu/4.5 MC Co/Cu(111), que a su vez debe ser comparable con la bicapa II.

### 2.3.1 Bicapa I: 3MC Cu/1.5MC Co/Cu(111)

#### Estructura

En el caso de la bicapa I, 3MC Cu/1.5MC Co/Cu(111), crecida sobre una película de Co mayoritariamente FCC, resultó ser necesario incluir tres dominios distintos para llegar al mejor acuerdo posible entre teoría y experimento, caracterizado por un valor para el factor de Pendry  $R_P=0.10$ , con una varianza  $var(R_P)=0.021$ . En la tabla 2.6 se indican los valores que proporcionan dicho mejor ajuste y en la figura 2.12 se muestran las curvas I-V experimentales junto con las producidas por el modelo para varias reflexiones seleccionadas.

3 MC Cu / 1.5 MC Co / Cu(111)			
	dominios fcc1	dominios fcc2	dominios fcc3
Fracción (%)	$20 \pm 10$	$15^{+15}_{-10}$	$65 \pm 10$
$d_{12}(\text{\AA})$	$2.02 \pm 0.03$	$2.08 \pm 0.04$	$2.06 \pm 0.02$
$d_{23}(\text{\AA})$	$2.04 \pm 0.04$	$2.04 \pm 0.05$	$2.08 \pm 0.03$
$d_{34}(\text{\AA})$	$2.10 \pm 0.06$	$2.10 \pm 0.07$	$2.08 \pm 0.05$
$a_p(\text{\AA})$	$2.55^{+0.020}_{-0.025}$	$2.55 \pm 0.035$	$2.55^{+0.015}_{-0.025}$
$R_P$	0.10		
$var(R_P)$	0.020		

Tabla 2.6: Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED para la bicapa de 3 MC de Cu sobre 1.5 MC de Co sobre Cu(111) de acuerdo con el modelo mostrado esquemáticamente en la figura 2.11.

El modelo estructural que produce el mejor acuerdo con las curvas I-V experimentales se muestra esquemáticamente en la figura 2.11. El resultado más importante es que la secuencia de apilamiento FCC continuación de la del sustrato está presente en la mayor parte de la muestra, el 65% (dominio fcc3 en la figura). A este respecto conviene destacar la dificultad de distinguir entre átomos de Co y Cu en capas profundas debido a sus similares factores de dispersión de electrones [Rat97]. Esto unido a la cantidad de Cu depositado (3 MC) hace pensar que el dominio fcc3 contiene las contribuciones de tres de las regiones presentes en la película de 1.5 MC de Co, cubiertas ahora por Cu. Serían éstas las que tenían la misma secuencia FCC que el sustrato. La región denominada fcc1 se puede entender también en términos del modelo de la figura 2.3. En efecto, el dominio Co-f.a. de la figura 2.3, que ocupa un 15% de la superficie y

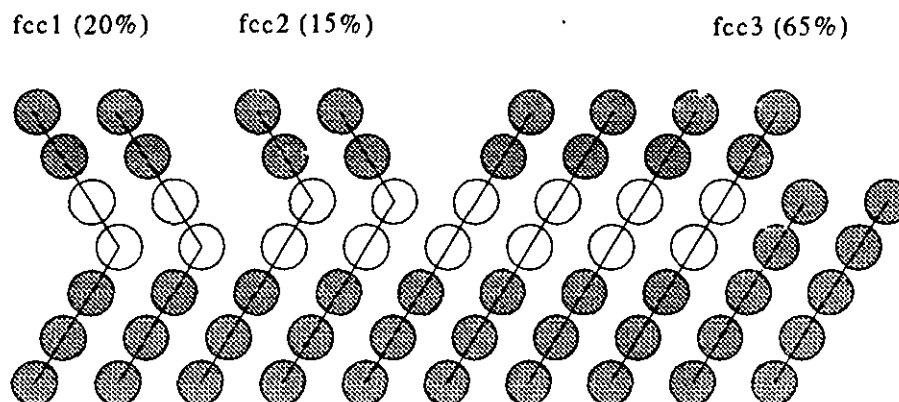


Figura 2.11: Modelo que representa esquemáticamente las secuencias de apilamiento presentes en la bicapa I. Las distancias interplanares de cada dominio se listan en la tabla 2.6. Por claridad, sólo se han dibujado dos de las tres capas de Cu depositadas.

contiene un falta de apilamiento en la primera capa, se corresponde muy bien con el 20% de dominio fcc1 de la figura 2.3, bajo la hipótesis de que el cobre depositado se coloca en el sitio de adsorción FCC y continúa después esa secuencia de apilamiento local dando lugar a la macla de la estructura FCC. La zona restante (fcc2) es más difícil de interpretar en este contexto. De toda formas se debe tener en cuenta que es un dominio con presencia minoritaria en la superficie. El esquema muestra a éste como causado por la colocación de los átomos de Cu en el sitio de adsorción local HCP de la película de cobalto, pero, debido a la profundidad a la que se encuentra la falta de apilamiento y al hecho de que la distribución de las capas seguramente no es tan plana como se asume en el modelo, bien podría deberse a una secuencia de apilamiento de un tipo similar a la del dominio fcc1. En ese caso, habría que admitir que la zona maclada ha aumentado su extensión tras la deposición de Cu.

En cualquier caso, está fuera de duda que la secuencia de apilamiento de las tres capas más superficiales de la estructura es siempre FCC. Por lo tanto, un recubrimiento de 1.5 MC de cobalto es incapaz de forzar al Cu que se deposita sobre él para que adopte una estructura distinta a la FCC. La película de Cu presenta mayoritariamente la misma secuencia de apilamiento que el sustrato y, en menor medida, su correspondiente macla. Respecto a las distancias interplanares, en la tabla 2.6 se puede ver que en general son muy próximas al valor para la distancia entre planos del Cu en volumen, estando siempre ligeramente por debajo de éste, lo que indica una ligera contracción de la última capa como se ve, por ejemplo, en el dominio fcc3 que, al ser el más ampliamente presente en la superficie, presenta las barras de error más pequeñas en sus parámetros. En este caso, el valor obtenido es compatible con el medido sobre una

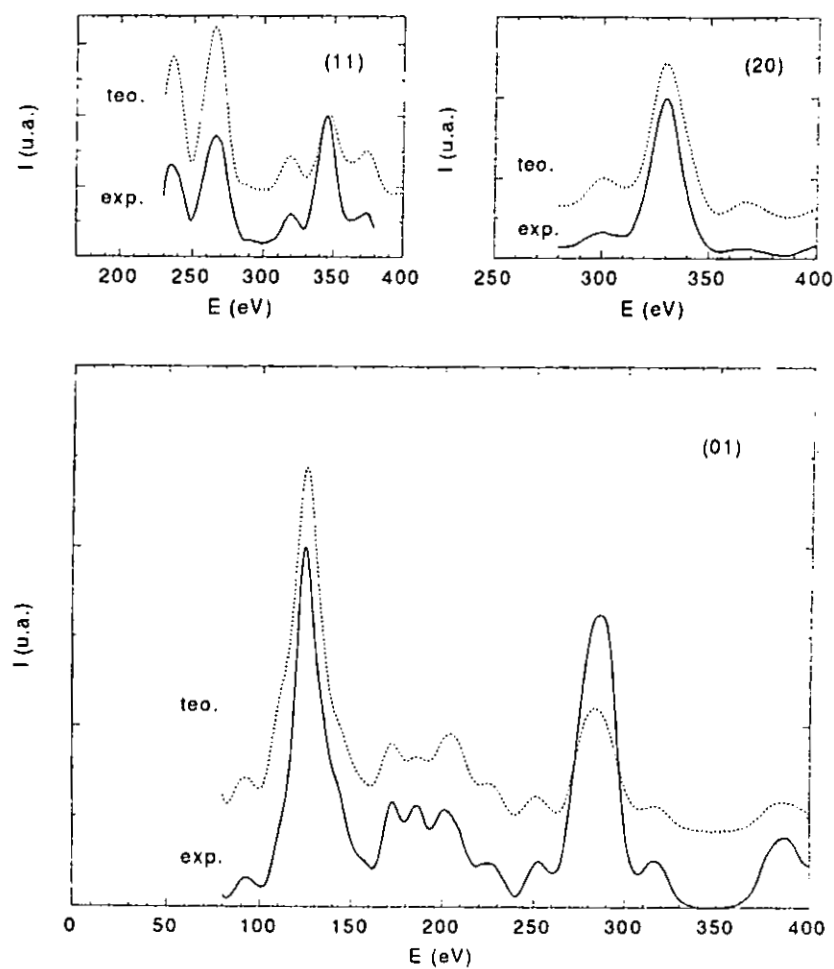


Figura 2.12: Comparación entre las curvas I-V experimentales y las obtenidas del modelo que proporciona el mejor ajuste para varias reflexiones en la película de 3MC Cu / 1.5 MC Co / Cu(111).

superficie limpia Cu(111), donde se encontró una contracción del 0.8% en la primera distancia interplanar [Fig95b]. El parámetro de red lateral  $a_p$  también fue variado y el que proporcionó el mejor acuerdo con el experimento es el correspondiente al Cu volumen,  $a_p=2.55\text{\AA}$ . Esto es lo que cabía esperar, pues la película de Co sobre la que fue crecido el Cu también presentó ese valor del parámetro lateral [Fig96]. En suma, la bicapa I es *pseudomórfica* con el sustrato.

## Morfología

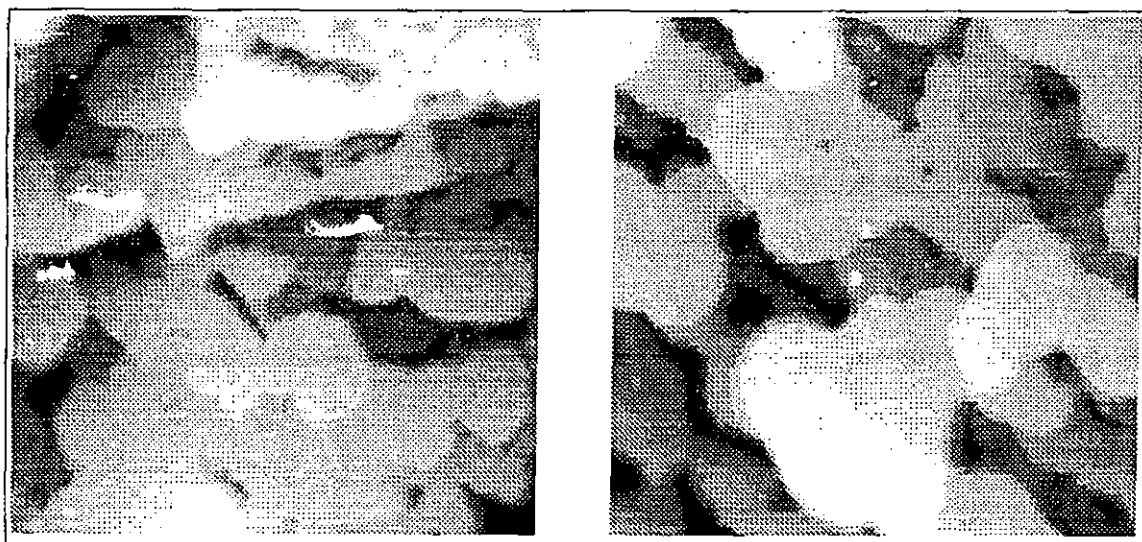


Figura 2.13: Imágenes de túnel de una bicapa 3 MC Cu/1.3 MC Co/Cu(111). La imagen de la izquierda tiene un tamaño de  $1000\text{\AA} \times 1000\text{\AA}$  y la de la derecha de  $500\text{\AA} \times 500\text{\AA}$ .

En la figura 2.13 se muestran dos imágenes de túnel de la superficie de la estructura 3 MC Cu/1.3 MC Co/Cu(111), la de la izquierda es de un tamaño de  $1000\text{\AA} \times 1000\text{\AA}$  y la de la derecha de  $500\text{\AA} \times 500\text{\AA}$ .

Se reconocen claramente en ambas imágenes las fracciones de capas de cobre. Están separadas entre sí por escalones de altura monoatómica. Estas islas de Cu tienen formas compactas, lo que indica una difusión suficientemente eficaz de Cu a temperatura ambiente a lo largo de los escalones de las islas previamente formadas para llegar a la forma compacta que minimiza la energía asociada a los escalones. En los casos en que esta difusión no es suficientemente activa se forman islas de forma dendrítica como, por ejemplo, en el sistema Au/Ru(0001) [Hwa91, Hwa92].

Por otra parte, la forma de las islas es más bien redondeada, de manera que no es fácil a primera vista reconocer las direcciones de alta simetría del sustrato como

sucede, por ejemplo, en el caso del crecimiento de Co/Cu(111) [Fig93]. Ello indica que no hay preferencia por ninguna orientación particular de los escalones. Los más compactos en superficies hexagonales se caracterizan por la disposición atómica en la microfaceta que forma el propio escalón [Fig94b, Fig95b]. En el caso de que la difusión a lo largo de los escalones sea significativamente más difícil en una dirección, se obtienen islas triangulares en superficies FCC(111) como en el caso de Co/Cu(111) [Fig95b] y HCP(0001) como en Co/Ru(0001) [Hwa92]. El hecho de que aquí no se observen las formas hexagonales características puede deberse al gran tamaño de las islas, en muchas ocasiones próximo al de las terrazas que ocupan.

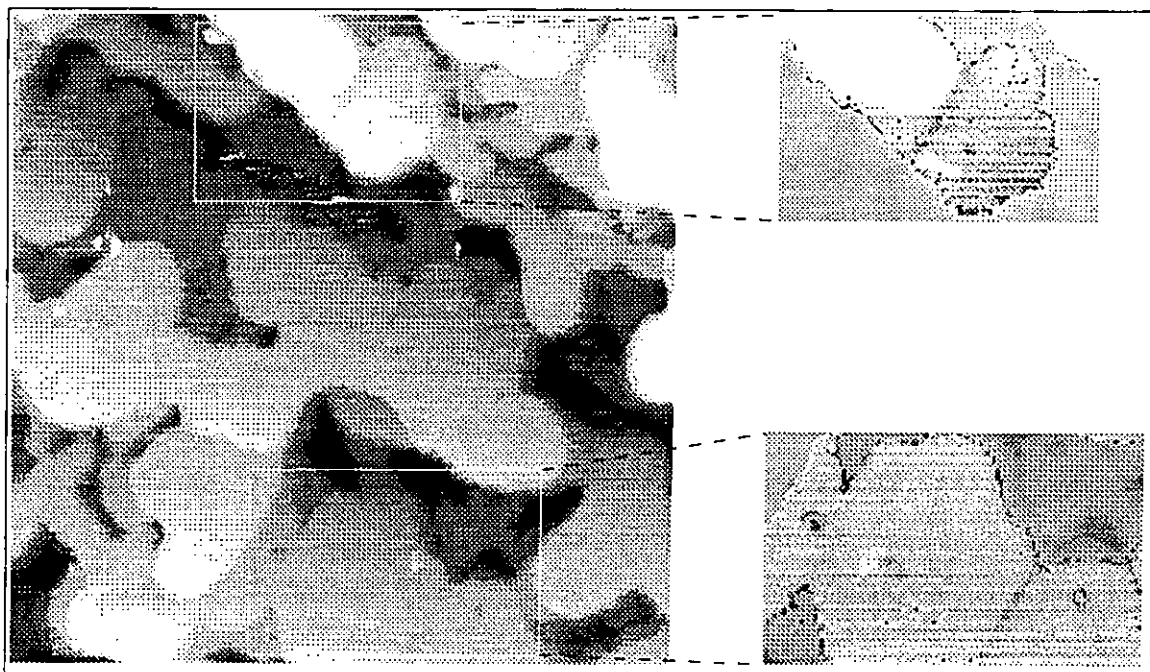


Figura 2.14: Imagen de túnel de una bicapa 3 MC Cu/1.3 MC Co/Cu(111) de  $750\text{\AA} \times 750\text{\AA}$  de tamaño. Se ha ajustado localmente la escala de grises en las dos zonas extraídas en las que se aprecian dislocaciones.

Por los argumentos anteriores se puede concluir que la morfología observada no presenta signos de limitaciones cinéticas importantes y debe reflejar una situación próxima al equilibrio, en lo que a las formas de las islas se refiere. Es evidente que una demostración concluyente de ello requeriría examinar la morfología tras elevar la temperatura de la muestra con el fin de favorecer la difusión. Pero esto incrementaría seguramente la interdifusión de los dos elementos e introduciría nuevas complicaciones. Los bordes de las islas de Cu muestran una cierta rugosidad en las imágenes de



la figura 2.13, lo que indica que posiblemente existan limitaciones asociadas al movimiento de los átomos de Cu a través de los "kinks" que separan los dos tipos de escalones. En estos aspectos se profundizará en el apartado del capítulo 4 dedicado a la homoepitaxia sobre Cu(111) (4.5.1). Otro hecho que puede contribuir a que no se observen las formas hexagonales características puede ser el gran tamaño de las islas, en muchas ocasiones próximo al de las terrazas que ocupan.

La extensión de las islas de Cu es de varios cientos de Angstroms, lo que indica que la longitud de difusión promedio de los átomos sobre las terrazas es también de ese orden a temperatura ambiente y para los ritmos de deposición empleados. Si comparamos la morfología de la película de Cu con la de la de Co sobre la que se asienta, veremos que la rugosidad de la película ha cambiado apreciablemente. Hay que recordar que el Co forma bicapas sobre Cu(111) de un tamaño típico de 150Å en los primeros estadios de la nucleación en condiciones de deposición similares [Fig93], como se ve en la figura 2.1. Para recubrimientos mayores, aún se reconocen estructuras de este tamaño debidas al crecimiento de cobalto sobre las islas formadas inicialmente [Fig94a] e incluso se observan huecos entre las islas que llegan hasta el sustrato [Fig93, Fig95b].

La superficie mostrada en la figura 2.13 *no ha reproducido la morfología de la película de cobalto sobre la que se asienta*. Se observan terrazas de Cu de varios cientos de Angstroms de extensión separadas por escalones monoatómicos. Por lo tanto, parece claro que en los primeros estadios de la deposición, el cobre tiende a rellenar los huecos o zonas más cercanas al sustrato que habían quedado tras la deposición del cobalto, cuya morfología se muestra esquemáticamente en la figura 2.7. Este hecho es consistente con el aumento de la señal difractada de átomos neutros de helio (TEAS) al depositar cobre sobre una película de Co/Cu(111) [Cam94]. Durante la deposición del cobalto, la intensidad del haz especular de helio decrece de forma monótona debido al aumento de la rugosidad de la superficie (mayor densidad de escalones), mientras que vuelve a aumentar con la deposición de Cu sobre la película de cobalto y se estabiliza en un valor que depende de las condiciones de deposición [Cam98b]. Este proceso de reducción de la rugosidad superficial implica necesariamente que la movilidad del Cu entre los distintos niveles es mayor que la del Co, como se discutirá en el capítulo 3, dedicado al crecimiento de Cu sobre Co(0001).

El resultado principal del análisis estructural por medio de LEED es que las capas superficiales de la bicapa I presentan un apilamiento exclusivamente FCC y están presentes las dos maclas, siendo mayoritaria la que sigue la misma secuencia que el sustrato (ver apartado 2.3.1). Cabe preguntarse, por lo tanto, cómo se manifiesta este hecho en la morfología superficial de la película. La presencia de dominios con distintas secuencias de apilamiento podría no manifestarse de una forma muy llamativa si las fronteras coinciden con los escalones que delimitan las terrazas visibles en las imágenes o, en otras palabras, algunas de las islas como las de la figura 2.13 presentarían un apilamiento distinto al de la terraza adyacente. En el modelo propuesto, los diferentes

dominios se originan por la introducción de una falta de apilamiento en la película de cobalto. Esto genera la aparición de dislocaciones parciales de Schockley en el plano de las películas. Esos lazos de dislocación separan zonas con y sin falta de apilamiento. El crecimiento posterior de Cu sobre una película con este tipo de defectos produce las maclas de la estructura FCC que se detectan por LEED. Entre los dominios con distinto apilamiento queda un defecto lineal cuya dirección coincide con el eje de la dislocación.

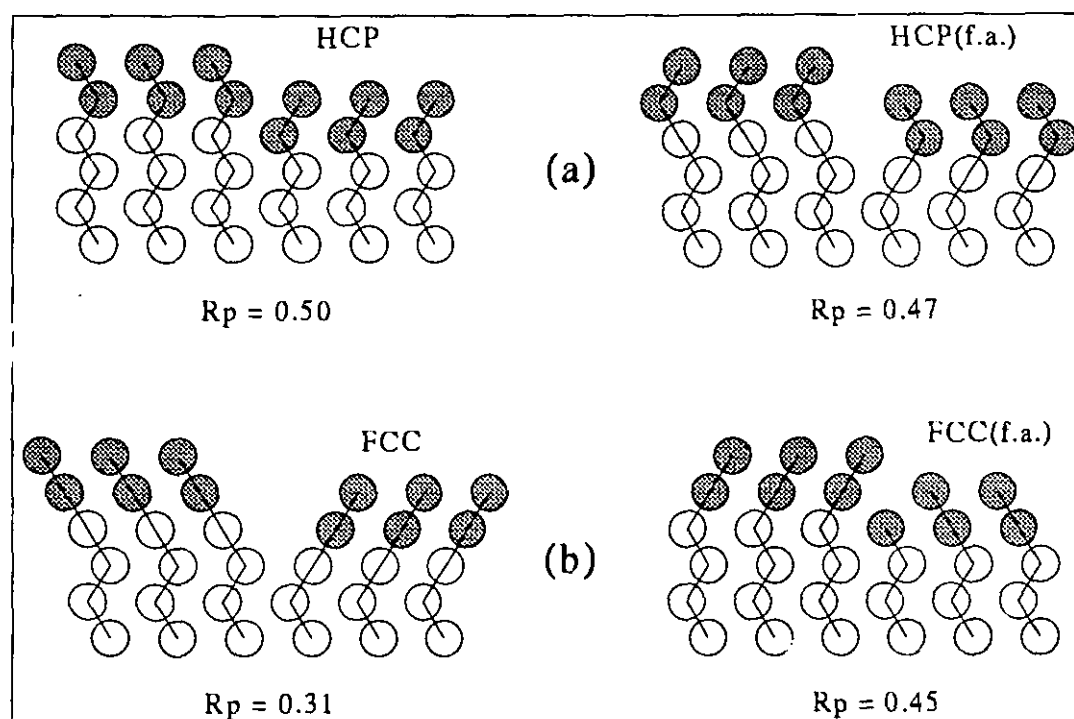


Figura 2.15: Esquema que ilustra los cuatro posibles tipos de apilamiento en una película 2 MC Cu/5 MC Co/Cu(111) (bicapa II). Para cada uno, se representan los dos dominios que dependen de la terminación local (A o B) del Co HCP y se indica el valor del factor de Pendry que resulta del ajuste de los datos experimentales a un modelo con esa secuencia de apilamiento.

Si esta frontera de dominio coincide con un escalón entre dos de las subsiguientes capas, será en general difícil de detectar en imágenes con escalas como las de la figura 2.13, pues su anchura será del orden de pocas distancias interatómicas.

Sin embargo, si el crecimiento posterior de Cu cubre por igual ambos lados de la dislocación, entonces será posible detectar el defecto como una línea que presente una diferencia de altura respecto a sus alrededores. En efecto, se pueden observar defectos

con ese aspecto en imágenes como la que se muestra en la figura 2.14. La imagen tiene un tamaño de  $750\text{\AA} \times 750\text{\AA}$  y en ella se han extraído dos zonas, que se muestran a la derecha, en las que se han realizado sendos reajustes de la gama de grises con el fin de obtener un mayor contraste local. En ambos casos se observan claramente líneas en la superficie más profundas que la terraza. Su profundidad aparente es de  $0.3\text{\AA}$ , lo que puede deberse a que el tamaño de la punta es superior a la extensión lateral del defecto y por lo tanto, no llega al fondo del mismo. La anchura aparente de tales líneas es del orden de  $10\text{\AA}$ ; este valor también puede ser mayor que el real debido a una convolución con el tamaño de la punta.

2.3.2 Bicapa II: 2 MC Cu/5 MC Co/Cu(111)

Estructura

Puesto que al estudiar la estructura de una bicapa crecida sobre una película de Co FCC se llegó a la conclusión que el cobre sigue principalmente esa secuencia, resulta interesante analizar a continuación la estructura de una película de Cu crecida sobre Co HCP. Este es el caso de la llamada bicapa II: 2MC Cu/5MC Co/Cu(111). Las curvas I-V de LEED de esta heteroestructura se muestran en la parte central de la figura 2.10.

2 MC Cu / 5 MC Co / Cu(111)		
	dominios fcc1	dominios fcc2
Fracción (%)	$50 \pm 10$	$50 \pm 10$
$d_{12}(\text{\AA})$	$2.07 \pm 0.03$	$2.07 \pm 0.03$
$d_{23}(\text{\AA})$	$2.07 \pm 0.04$	$2.11 \pm 0.04$
$d_{34}(\text{\AA})$	$2.10 \pm 0.07$	$2.04 \pm 0.06$
$a_p(\text{\AA})$	$2.52^{+0.020}_{-0.025}$	$2.52^{+0.020}_{-0.025}$
$R_P$	0.12	
$var(R_P)$	0.027	

Tabla 2.7: Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED de la bicapa II, 2 MC Cu/5 MC Co/Cu(111), de acuerdo con el modelo mostrado en la figura 2.16.

Como primera aproximación a la estructura de la bicapa II se probaron los cuatro modelos mostrados esquemáticamente en la figura 2.15: en los señalados con (a) la película de Cu mantiene la secuencia HCP del Co sobre el que se asienta con (derecha) y sin (izquierda) la inclusión de una falta de apilamiento. De manera análoga, en los modelos (b), el cobre se encuentra en la estructura FCC de nuevo incluyendo (derecha) y sin incluir (izquierda) una falta de apilamiento en la intercara con el cobalto. Se

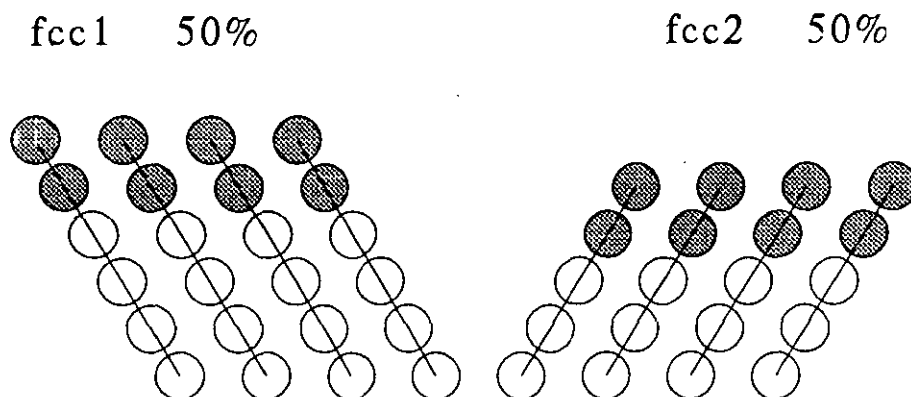


Figura 2.16: Representación esquemática del modelo que, con los parámetros de la tabla 2.7, proporciona el mejor ajuste a los datos experimentales de la bicapa II. Son dos dominios FCC maclados dentro de la profundidad de penetración de los electrones de LEED.

indican en la figura los factores de Pendry obtenidos al comparar las intensidades producidas por tales modelos con las experimentales. Este análisis muestra que *solamente la estructura FCC sin falta de apilamiento se acerca a la realidad*. El factor  $R_P=0.31$ , con una varianza  $\text{var}(R_P)=0.07$ , nos permite descartar los demás modelos. Sin embargo, el nivel de  $R_P$  es aún elevado para ser considerado completamente satisfactorio y la experiencia en los ajustes anteriores sugiere que es susceptible de considerable mejora. Debido a que las distancias interplanares ya han sido optimizadas, una mejora sólo puede venir de modificaciones en el apilamiento de las capas de cobalto. Si permitimos que éste varíe de unas capas respecto a otras, el modelo que proporciona el mejor ajuste resulta ser el formado por dos dominios fcc, maclas respectivas uno de otro, como se muestra en la figura 2.16. El factor de Pendry decrece notablemente hasta un valor de  $R_P=0.12$ , con una varianza  $\text{var}(R_P)=0.027$ . En la tabla 2.7 se muestran los resultados del ajuste y en la figura 2.17 se puede apreciar visualmente la calidad de la concordancia entre las curvas experimentales y las teóricas para varias reflexiones.

Como se puede ver, *el mínimo en el factor de Pendry se obtiene para un apilamiento FCC de toda la película a la que es sensible el LEED*. Sin embargo, la varianza del factor de Pendry  $\text{var}(R_P)=0.027$  permite excluir desviaciones de esa secuencia de apilamiento sólo dentro de las *cinco* capas más externas; esto es, también en las últimas tres capas de cobalto, que de acuerdo con este modelo, habrían cambiado su estructura a la FCC. Para darse este cambio, sólo es necesario que *una* capa de Co cambie su registro debido al recubrimiento con Cu. Sobre el parámetro de red lateral obtenido en el ajuste, sus barras de error no permiten realizar ninguna afirmación concluyente, aunque parece

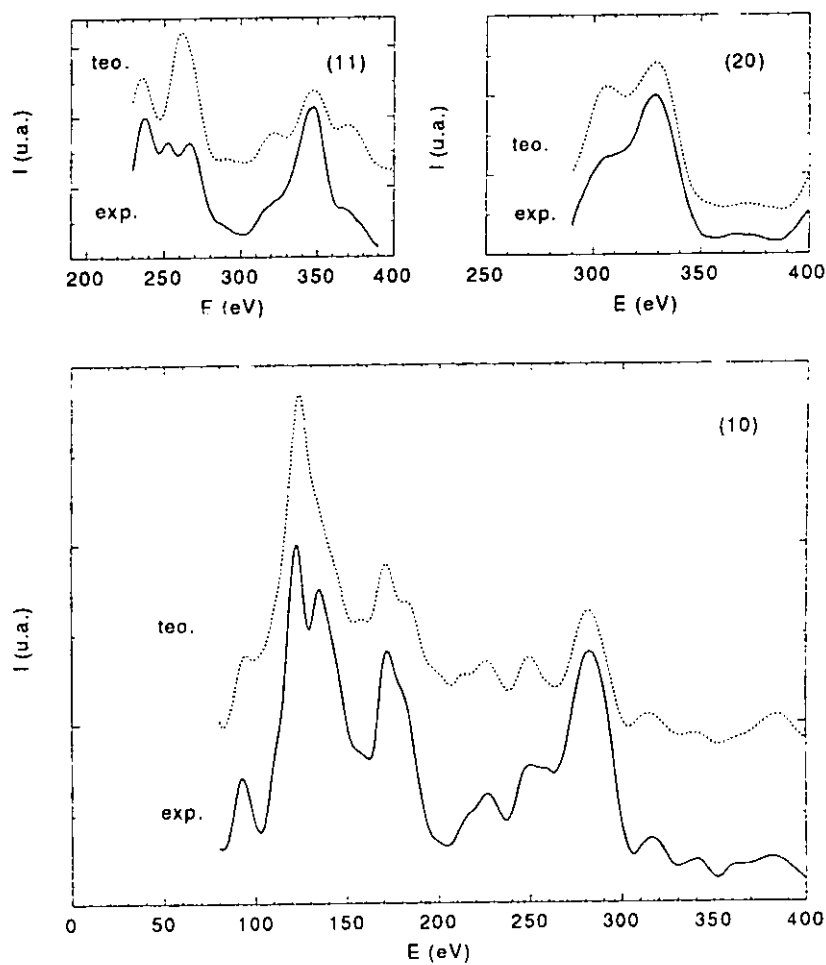


Figura 2.17: Comparación entre las curvas I-V experimentales y las obtenidas del modelo que proporciona el mejor ajuste para varias reflexiones en la película de 2MC Cu / 5 MC Co / Cu(111).

que se encuentra más próximo al de la película de cobalto HCP, que coincidía con el de Co en volumen. Se puede ver en la tabla 2.7 que las distancias interplanares obtenidas del ajuste para los dos dominios coinciden dentro de los márgenes de error, como se espera por simetría. Los valores para las capas más externas coinciden con los del cobre en volumen, mientras que en las más profundas, las barras de error se hacen tan grandes que no permiten ninguna afirmación concluyente.

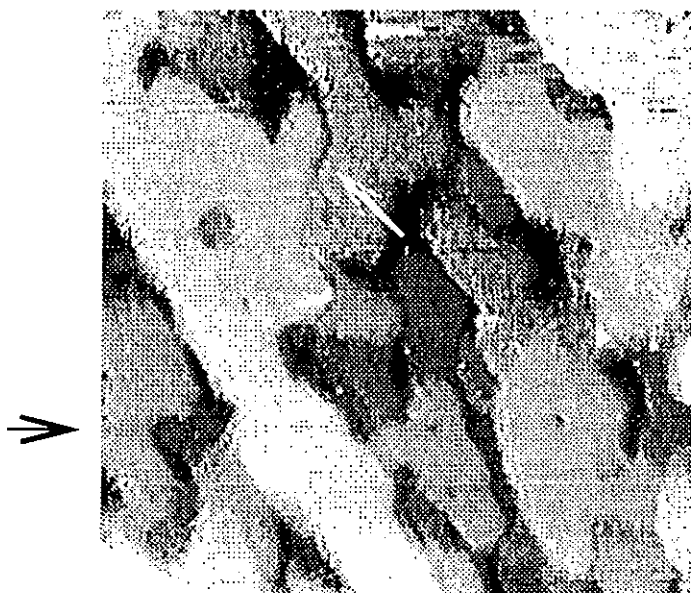


Figura 2.18: Imagen de túnel de una bicapa 2 MC Cu/4.5 MC Co/Cu(111) de  $500\text{\AA} \times 500\text{\AA}$  de tamaño. Las flechas señalan fronteras de dominio entre maclas de la estructura FCC.

### Morfología

En la figura 2.18 se muestra una imagen de túnel de la superficie de la estructura 2 MC Cu/4.5 MC Co/Cu(111) de un tamaño de  $500\text{\AA} \times 500\text{\AA}$ . El aspecto general que muestra la imagen es similar a grandes rasgos al de la superficie de la bicapa crecida sobre la película de cobalto más fina, si bien el tamaño de las islas de cobre visibles en la última capa es más pequeño en la presente bicapa. La rugosidad de la película, definida como la desviación cuadrática media de la altura en las imágenes, ha aumentado ligeramente desde un valor de  $2.3\text{\AA}$  en las imágenes de la figura 2.14 hasta  $2.6\text{\AA}$  en la figura 2.18. Sin embargo, la superficie de la película de 5 MC de Co de partida era mucho más rugosa. Las películas de esos espesores presentan una distribución de Poisson de niveles expuestos, como muestra la figura 2.1b [Fig95b]. El frente de

crecimiento (la anchura de la distribución) se corresponde entonces con la raíz cuadrada del recubrimiento total y vale 2.2 MC o 4.6Å. Por lo tanto, el valor de la rugosidad medido en la superficie de la imagen 2.18 (2.6Å) se ha reducido aproximadamente a la mitad.

Para que se dé esta reducción en la rugosidad es necesario que los átomos de Cu depositados sobre la película de Co puedan descender los escalones para así rellenar los huecos de los niveles inferiores. La incapacidad de los átomos de Co para hacerlo es la causa de la elevada rugosidad de las películas de este metal. Por lo tanto, las barreras energéticas para la difusión entre niveles de Co son menores para átomos de Cu que de Co.

Al igual que en el caso anterior, también aquí se pueden apreciar defectos lineales que pueden estar asociados a las fronteras de dominios. En la figura 2.18 se indican dos de ellos por medio de flechas.

### 2.3.3 Discusión

Los resultados estructurales presentados anteriormente permiten derivar el siguiente escenario.

- Al recubrir con cobre una película de 1.5 MC de cobalto, cuyas capas están mayoritariamente apiladas según la secuencia FCC del sustrato, se forman exclusivamente dominios de Cu con estructura FCC. La película resultante se encuentra parcialmente maclada debido a las faltas de apilamiento presentes en la intercara entre la película de cobalto y el sustrato. Éstas permanecen en número o incluso pueden aumentar con el recubrimiento de Cu.
- El cobre depositado sobre una película de 5 MC de Co, de estructura mayoritariamente HCP, crece con la secuencia de apilamiento FCC y están presentes en iguales proporciones las dos maclas esperadas por simetría. No se observa ninguna contribución de otras estructuras e incluso la secuencia de apilamiento de la película de Co sobre la que se asienta cambia a la FCC (maclada) dentro de la profundidad de análisis de LEED. En este sentido, se puede interpretar la presencia en la bicapa I de una cantidad de la macla FCC opuesta a la del sustrato en una extensión mayor que la de las zonas con falta de apilamiento presentes en la película de 1.5 MC de cobalto. Se trataría de un comienzo de la transformación que tiene lugar para recubrimientos de Co más elevados como sucede en la bicapa II.

En primer lugar, es claro que las capas de Cu crecidas sobre películas de Co en ningún caso adoptan la secuencia de apilamiento HCP propia del cobalto a temperatura ambiente, ni siquiera cuando es ésta la estructura de la película sobre la que se

asientan, como en la bicapa II. Por el contrario, *el Cu crece siempre con la secuencia de apilamiento FCC*. Se observan las dos maclas posibles con contribuciones diferentes dependiendo de la estructura de la película de Co: cuando ésta tiene un espesor pequeño y, por tanto, sus capas están mayoritariamente apiladas según la misma secuencia FCC que el sustrato, domina esta orientación también en la película de Cu; por el contrario, si las capas más superficiales de Co están apiladas principalmente según la secuencia HCP, en la película de cobre que las recubre se encuentran por igual las dos maclas FCC.

Estos resultados se pueden comparar con la estructura de las superredes Co/Cu con orientación (111). En efecto, muchos de los estudios acerca de estos sistemas coinciden en encontrar una secuencia de apilamiento predominante- e incluso únicamente FCC en las capas de cobalto, además de, por supuesto, en las de cobre. Así, por ejemplo, Renard *et al.* [Ren92] crecen, entre otras, una superred cuya supercelda unidad es muy similar a la bicapa II: se trata de una estructura  $(5 \text{ MC Co}/3 \text{ MC Cu})_{31}$ . En particular, las capas de cobalto son de igual espesor, mientras que las de cobre tienen una monocapa más. Además, la temperatura de deposición es la misma que la empleada en el presente trabajo: temperatura ambiente. La estructura que encuentran estos autores es exclusivamente FCC, no sólo para la superred mencionada, sino también para todas las demás que fabrican, en las que llegan a utilizar espesores de hasta 10 MC de cobalto. También Bödeker *et al.*, realizando un análisis exhaustivo por medio de difracción de rayos X, encuentran un apilamiento exclusivamente FCC maclado para todos los espesores estudiados [Böd93], con muestras crecidas a 45°C, mientras que Lamelas *et al.* obtienen sólo un 35% de HCP, siendo el resto FCC [Lam89].

Por otra parte, la caracterización previa de la película de 5 MC de cobalto encuentra una estructura casi completamente HCP (apartado 2.3.2). Esto está de acuerdo con la mayoría de los estudios estructurales realizados por otros autores [Ton93, Sce94, Hoc94, LeF95, Kie93]. En un estudio por LEED se ha encontrado la persistencia significativa de dominios con estructura FCC a recubrimientos mayores (5 y 7 MC), también para películas crecidas a temperatura ambiente [Mül96a]. Sin embargo, la determinación de espesores empleada en ese trabajo, la medida de las transiciones Auger de pequeña energía, no es la más adecuada para esos recubrimientos, con lo que los espesores pueden venir afectados por un error considerable.

Se obtiene por medio del análisis de LEED que al menos una capa de cobalto cambia su registro con las capas inferiores por efecto del recubrimiento con Cu. Debido a la limitada penetración de los electrones de energías en el rango del LEED no se puede determinar el apilamiento de capas más profundas, pero bien podrían ser más las capas de cobalto implicadas. Parece razonable pues, relacionar este resultado con los anteriormente citados referidos a la estructura de superredes Co/Cu con orientación (111).



Ciertamente, esta explicación no es la única posible. Una alternativa surge al tener en cuenta que las superredes no se fabrican habitualmente sobre monocristales Cu(111) como se suele hacer en los experimentos de crecimiento epitáxico, sino que se fabrican habitualmente sobre sustratos aislantes o semiconductores, para poder medir propiedades de transporte, por ejemplo, magnetorresistencia. Así, en la literatura se utilizan sustratos como GaAs(110) [Lam89, Gre92],  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$  [Böd93], Si(100) [Mos91] o vidrio [Ren92] para el crecimiento de superredes Co/Cu(111) por MBE. Con el fin de obtener el mejor crecimiento posible, se recurre a depositar capas de acomodo ("buffer layers") de distintos materiales entre el sustrato y la multicapa, buscando una combinación particular sobre la que el crecimiento de las bicapas sea óptimo. En ocasiones se ha llegado a secuencias de deposiciones verdaderamente complicadas, por ejemplo se han crecido superredes Co/Cu(111) sobre la siguiente estructura: GaAs(110)/Ge(111)/Co(110)(bcc)/Au(111)/Cu [How94]. No obstante, como en este caso, casi siempre se acaban depositando varias capas de Cu sobre las que se crece finalmente la superred. En cualquier caso, es razonable suponer que la capacidad de estos sistemas laminares para absorber deformaciones elásticas debe ser mayor que la de un monocristal Cu(111). De esta manera, es posible que el cobalto mantenga la estructura metaestable FCC hasta espesores mayores al crecer sobre alguna de estas capas de acomodo en comparación con el crecimiento sobre Cu(111).

En cualquier caso, los resultados de este trabajo permiten proponer el mecanismo de cambio en la estructura de películas de cobalto de HCP a FCC maclada como consecuencia de su recubrimiento con cobre como una explicación plausible para la presencia muy mayoritaria de la secuencia de apilamiento FCC (maclada) en las superredes de Co y Cu con orientación (111), a pesar de que las películas de Co crecidas epitáxicamente sobre Cu(111) presentan una estructura HCP para espesores relativamente pequeños. Es posible que este efecto tenga que ver también con los cambios en la anisotropía que tienen lugar al recubrir películas magnéticas.

En primera instancia, cabe entender el cambio estructural inducido por la deposición de cobre sobre las películas de cobalto como un ejemplo más del efecto conocido como "reestructuración de superficies inducida por adsorbatos". Se le está atribuyendo a este fenómeno cada vez más generalidad de lo que se pensaba anteriormente [Hei94]. Los adsorbatos inducen en general desplazamientos de los átomos del sustrato respecto a las posiciones de equilibrio en su ausencia. La amplitud de estos desplazamientos decrece rápidamente con la distancia a la superficie. Es de esperar que los fenómenos de reestructuración sean más intensos en el caso de que los "sustratos" sean a su vez películas muy delgadas, pues es más probable que se encuentren en estados metaestables porque el crecimiento cristalino desde la fase vapor suele proceder muy fuera del equilibrio.

Hay en la literatura al menos un ejemplo de cambios estructurales en películas epitáxicas debido al recubrimiento. La reconstrucción presente en películas de Fe de

hasta 4 MC de espesor sobre Cu(100) es eliminada tanto por la deposición subsiguiente de más Fe [Mül95a] como de Cu para formar bicapas [Mag91]. En estos casos se dan desplazamientos atómicos locales del orden de 0.5 Å.

El sistema Au/Ni(111) presenta un caso más drástico de reestructuración de sustratos inducida por el crecimiento epitáxico. El Au, en cantidades del orden de 1 MC, induce la formación de lazos de dislocación en la intercara, dentro de los cuales los átomos de Ni de la primera capa del sustrato ocupan el sitio de adsorción HCP. Se forman así zonas triangulares de hasta  $\approx 20\text{Å}$  de tamaño que contienen faltas de apilamiento [Jac95].

En este sistema, un número apreciable de átomos de Ni cambian su posición en una distancia relativamente grande, como es la que separa las posiciones FCC y HCP en un plano hexagonal, un 58% de la separación entre próximos vecinos. En el caso del Ni(111) esa distancia vale 1.4Å. Además, se requiere eliminar algunos átomos de la última capa del sustrato, que aparecen en la película de Au formando una aleación superficial [Jac95].

El efecto observado en la película de Co al recubrirla con Cu tiene ciertas similitudes con el sistema antes mencionado, Au/Ni(111). Los desplazamientos necesarios de los átomos de Co y Ni son muy similares en ambos casos, pues también lo son las distancias a próximos vecinos (2.51 y 2.49Å, respectivamente). También las barreras de activación deben ser muy parecidas, dadas las similares energías de cohesión de ambos elementos (temperaturas de fusión: 1768 K en Co y 1726 K en Ni). En el caso de Au/Ni(111) la deposición de Au a temperatura ambiente es suficiente para inducir la reconstrucción del sustrato; de la misma forma, la transformación observada en este trabajo es promovida por la deposición de Cu a temperatura ambiente.

En contraste, el sistema que nos ocupa requiere el movimiento concertado de una capa bidimensional cuyo tamaño lateral no se conoce con exactitud, pero se puede estimar del orden de 100Å, pues ése es el tamaño de las islas en la figura 2.13, asumiendo que son monodominio.

Por lo tanto, es plausible que la deposición de Cu favorezca una configuración de mínima energía en la que las últimas capas de la película de Co cambian su registro hacia FCC. El coste energético asociado es mínimo dada la pequeña energía de una falta de apilamiento en Co. También es razonable que dicha reestructuración pueda ser alcanzada sin limitaciones cinéticas a temperatura ambiente en regiones de 100Å de extensión lateral, de acuerdo a los resultados en Au/Ni(111). Debido a la inequivalencia local de las terminaciones ...ABAB y ...ABA presentes en una estructura HCP, se desarrollan las dos maclas posibles de la estructura FCC en las películas de Co.

Queda la cuestión de la razón que impulsa la transformación. En el sistema Au/Ni(111), la coexistencia de regiones con la última capa del sustrato asentada en sitios FCC y HCP respectivamente, produce una ganancia neta de energía cuando se recubre con 1 MC de Au, pues así puede mantener cada átomo de Au su coordinación

con tres de Ni a pesar del gran desajuste de parámetros de red (16%) [Jac95]. En el presente caso, el pequeño desajuste entre Co y Cu (1.9%) no justifica un mecanismo análogo. Además, aquí se da un cambio de estructura en toda la extensión lateral de la película y no hay indicios de coexistencia de dominios con diferentes registros. El origen de la transformación parece ser pues, un efecto de volumen asociado a la proximidad a la intercara.

Hay un cálculo que muestra cómo el potencial químico para la aparición de una falta de apilamiento presenta un comportamiento oscilatorio de tipo Friedel o RKKY como función de la distancia a una intercara bimetálica [Red86]. Esto favorece la presencia de faltas de apilamiento cerca de la intercara si sus energías de formación son suficientemente pequeñas. Ciertamente es éste el caso del cobalto, uno de los materiales en los que esa energía es más pequeña (20 erg/cm<sup>2</sup> [Nab67]). Así, el hecho de recubrir el Co HCP con Cu promueve un cambio en su estructura hacia la FCC, de la misma forma que las dos primeras monocapas de cobalto que crecen sobre Cu(111) lo hacen mayoritariamente siguiendo la secuencia FCC del sustrato (apartado 2.2.1). Parece claro pues, que el cobalto tiende a adoptar la estructura FCC cuando tiene suficiente cobre en su proximidad como demuestran los estudios en los que los componentes están en forma laminar, como el presente trabajo sobre bicapas Co/Cu y los anteriormente mencionados sobre superredes. Pero también estudios más antiguos muestran que el cobalto tiende a adoptar la estructura FCC cuando se encuentra embebido en una matriz de cobre [Phi64].

Finalmente, cabe mencionar un trabajo recientemente aparecido que da cuenta de un cambio similar en la estructura de películas de Co sobre Cu(111) cuando se recuecen a temperaturas de 200-300°C [Wan97]. Este proceso promueve la difusión de Cu hacia la superficie y, cuando su cantidad excede 1 MC, los autores detectan una transformación en las películas de Co HCP hacia la estructura FCC, un resultado que está en buena concordancia con lo hallado en este trabajo.

## 2.4 Conclusiones

Los resultados de los estudios presentados en este capítulo se pueden resumir en las siguientes conclusiones:

- El cobalto crece sobre la superficie Cu(111) formando bicapas cuyos planos atómicos se encuentran mayoritariamente apilados siguiendo la secuencia FCC del sustrato. Sin embargo, para un recubrimiento nominal de 1.5 MC, se detecta por LEED una presencia minoritaria (un 15% sobre un total del 75% de superficie cubierta con bicapas) de dominios que contienen una falta de apilamiento. Se proponen estos dominios como explicación para la presencia de islas de dos orientaciones distintas que se observan con STM [Fig93].

- A partir del tercer nivel de Co se intensifica la introducción de faltas de apilamiento de forma que la fracción de superficie que contiene al menos una crece en torno al 30%-40% en cada nivel. Una vez formada una falta de apilamiento, la película que crece sobre ella lo hace en la estructura HCP. Al mismo tiempo, la presencia de Cu en el exterior de la película de Co proveniente del sustrato disminuye con el recubrimiento.
- Para un recubrimiento nominal de 5 MC de Co, sólo se detectan dominios HCP con el parámetro de red lateral del Co volúmico, que ocupan un 90% de la superficie. Está presente una contribución FCC residual, probablemente proveniente de la primera bicapa y que permanece visible a los electrones de LEED debido a la distribución de Poisson de niveles expuestos en la película.
- Al recubrir con 3 MC de Cu una película de 1.5 MC de Co, de estructura mayoritaria FCC, se forman principalmente dominios con esa misma secuencia de apilamiento. Sobre las regiones que contienen una falta de apilamiento, el cobre crece en la secuencia maclada respecto a la anterior.
- Al recubrir con 2 MC de Cu una película de 5 MC de Co con estructura mayoritaria HCP se forman exclusivamente y a partes iguales las dos maclas de la estructura FCC. Solamente se detectan regiones con esta estructura en la profundidad de análisis de LEED, lo que implica un cambio de registro inducido por la deposición de Cu en la película de cobalto sobre la que se asienta y que abarca al menos a una monocapa de material.
- La morfología de las bicapas Cu/Co/Cu(111) analizada por STM muestra una distribución de islas de Cu de varios cientos de Angstroms de anchura separadas por escalones monoatómicos y de formas redondeadas, lo que implica una eficaz difusión del Cu sobre la película de Co. La rugosidad superficial parece disminuye respecto a la de las películas de Co, lo que está de acuerdo con los experimentos de TEAS [Cam94].

# Bibliografía

- [Asc96] H. ASCOLANI, J.R. CERDA, P.L. de ANDRES, J.J. de MIGUEL, R. MIRANDA and K. HEINZ. "Detecting stacking faults during epitaxial growth by low energy electron diffraction". *Surf. Sci.*, **345**, pp. 320–330 (1996).
- [Böd93] P. BÖDEKER, A. ABROMEIT, K. BRÖHL, P. SONNTAG, N. METOKI and H. ZABEL. "Growth and characterization of Co/Cu(111) superlattices". *Phys. Rev. B*, **47** (4), pp. 2353–2361 (1993).
- [Bot92] M. BOTT, T. MICHELY and G. COMSA. "The homoepitaxial growth of Pt on Pt(111) studied with STM". *Surf. Sci.*, **272**, pp. 161–166 (1992).
- [Cam94] J. CAMARERO, L. SPENDELER, G. SCHMIDT, K. HEINZ, J.J. de MIGUEL and R. MIRANDA. "Surfactant-induced suppression of twin formation during growth of fcc Co/Cu superlattices on Cu(111)". *Phys. Rev. Lett.*, **73** (18), pp. 2448–2451 (1994).
- [Cam96] J. CAMARERO, T. GRAF, J.J. de MIGUEL, R. MIRANDA, W. KUCH, M. ZHARNIKOV, A. DITTSCHAR, C.M. SCHNEIDER and J. KIRSCHNER. "Surfactant-mediated modification of the magnetic properties of Co/Cu(111) thin films and superlattices". *Phys. Rev. Lett.*, **76** (23), pp. 4428–4431 (1996).
- [Cam98b] JULIO CAMARERO de DIEGO. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, en preparación.
- [Cer93] J.R. CERDÁ, P.L. de ANDRES, A. CEBOLLADA, R. MIRANDA, E. NAVAS, P. SCHUSTER, C. M. SCHNEIDER and J. KIRSCHNER. "Epitaxial growth of cobalt films on Cu(100): a crystallographic LEED determination". *J. Phys: Condensed Matter*, **5**, pp. 2055–2062 (1993).
- [Cha86] D. CHANDESRI, P. ROUBIN, G. ROSSI and J. LECANTE. "Crystallographic properties and adsorbate geometries by surface EXAFS". *Surf. Sci.*, **169**, pp. 57–70 (1986).
- [Che93] C. JULIAN CHEN. **Introduction to scanning tunneling microscopy**. Oxford University Press, New York, 1993.

- [Chn91] QIBIAO CHEN, M. ONELLION and A. WALL. "Segregation behavior for Co-Cu multilayers". *Thin Solid Films*, **196**, pp. 103-110 (1991).
- [deG91] H.A.M. de GRONCKEL, K. KOPINGA, W.J.M. de JONGE, P. PANNISOD, J.P. SCHILLÉ and F.J.A. den BROEDER. "Nanostructure of Co/Cu multilayers". *Phys. Rev. B*, **44** (16), pp. 9100-9103 (1991).
- [deM89] J.J. de MIGUEL, A. CEBOLLADA, J.M. GALLEG0, S. FERRER, R. MIRANDA, C.M. SCHNEIDER, P. BRESSLER, J. GARBE, K. BETHKE and J. KIRSCHNER. "Characterization of the growth of thin ferromagnetic cobalt films on Cu(100)". *Surf. Sci.*, **211-212**, pp. 732-739 (1989).
- [deM91] J.J. de MIGUEL, A. CEBOLLADA, J.M. GALLEG0, R. MIRANDA, C.M. SCHNEIDER, P. SCHUSTER and J. KIRSCHNER. "Influence of the growth conditions on the magnetic properties of fcc cobalt films: from monolayers to superlattices". *J. Magn. Magn. Mat.*, **93**, pp. 1-9 (1991).
- [Ehr66] G. EHRLICH and F.G. HUDDA. "Atomic view of surface self-diffusion: tungsten on tungsten". *J. Chem. Phys.*, **44**, pp. 1039-1049 (1966).
- [Fau93] Th. FAUSTER, G. RANGELOV, J. ST0BER and B. EISENHUT. "Growth and structure of thin Co films on Cu(111) studied by full-solid-angle x-ray photoelectron distributions". *Phys. Rev. B*, **48** (15), pp. 11361-11366 (1993).
- [Fig93] J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, C. OCAL and R. MIRANDA. "Scanning-tunneling-microscopy study of the growth of cobalt on Cu(111)". *Phys. Rev. B*, **47** (19), pp. 13043-13046 (1993).
- [Fig94a] J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, C. OCAL and R. MIRANDA. "Surface etching and enhanced diffusion during the early stages of the growth of Co/Cu(111)". *Surf. Sci.*, **307-309**, pp. 538-543 (1994).
- [Fig94b] J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, C. OCAL and R. MIRANDA. **New trends in magnetism, magnetic materials and their applications**. Editores J.L. Morán-López y J.M. Sanchez. Capítulo: "The growth of cobalt/copper epitaxial layers and its relationship to the oscillatory magnetic coupling", pp. 141-149. Plenum Press, New York, 1994.
- [Fig95b] JUAN de la FIGUERA BAYÓN. **Crecimiento de Co en Cu(111): morfología, estructura y dinámica en películas delgadas**. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1995.
- [Fig96] J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, G. KOSTKA, S. MÜLLER, C. OCAL R. MIRANDA and K. HEINZ. "Crystallography and morphology of the early stages of the growth of Co/Cu(111) by LEED and STM". *Surf. Sci.*, **349**, pp. L139-L145 (1996).

- [Gem90] DETLEF von GEMÜNDEN. **Entwicklung und Anwendung eines computer-gesteuerten Video-Meßsystems für die Strukturanalyse an Oberflächen.** Tesis doctoral, Universidad de Erlangen-Nürnberg, 1990.
- [Gon81] L. GONZÁLEZ, R. MIRANDA, M. SALMERÓN, J.A. VERGÉS and F. YNDURÁIN. "Experimental and theoretical study of Co adsorbed at the surface of Cu: Reconstructions, charge-density waves, surface magnetism and oxygen adsorption". *Phys. Rev. B*, **24** (6), pp. 3245-3253 (1981).
- [Gre92] D. GREIG, M.J. HALL, C. HAMMOND, B.J. HICKEY, H.P. HO, M.A. HOWSON, M.J. WALKER, N. WISER, and D.G. WRIGHT. "The giant magnetoresistance effect of Co/Cu superlattices grown by MBE". *J. Magn. Magn. Mat.*, **110**, pp. L239-L246 (1992).
- [Hei88] K. HEINZ. "Structural analysis of surfaces by LEED". *Prog. Surface Sci.*, **27** (4), pp. 239-326 (1988).
- [Hei94] K. HEINZ. "Geometrical and chemical restructuring of clean metal surfaces as retrieved by LEED". *Surf. Sci.*, **299-300**, pp. 433-446 (1994).
- [Hei95] KLAUS HEINZ. "LEED and DLEED as modern tools for quantitative surface structure determination". *Rep. Prog. Phys.*, **58**, pp. 637-704 (1995).
- [Hoc94] M. HOCHSTRASSER, M. ZURKIRCH, E. WETLI, D. PESCIA and M. ERBUDAK. "Growth of Co films on Cu(111) studied in real space". *Phys. Rev. B*, **50** (23), pp. 17705-17708 (1994).
- [How94] M.A. HOWSON, B.J. HICKEY, J. XU, D. GREIG, P. RHODES and NATHAN WISER. "Magnetization of (111)-oriented MBE-grown Co/Cu magnetic multilayers". *Phys. Rev. B*, **49** (14), pp. 9560-9566 (1994).
- [Hwa91] R.Q. HWANG, J. SCHRÖDER, C. GÜNTHER and R.J. BEHM. "Fractal growth of two-dimensional islands: Au on Ru(0001)". *Phys. Rev. Lett.*, **67** (23), pp. 3279-3282 (1991).
- [Hwa92] R.Q. HWANG, C. GÜNTHER, J. SCHRÖDER, S. GÜNTHER, E. KOPATZKI and R.J. BEHM. "Nucleation and growth of thin metal films on clean and modified metal substrates studied by scanning tunneling microscopy". *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (4), pp. 1970-1980 (1992).
- [Jac95] J. JACOBSEN, L. PLETH NIELSEN, F. BESENBACHER, I. STENSGAARD, E. LÆGSGAARD, T. RASMUSSEN, K.W. JACOBSEN and J.K. NØRSKOV. "Atomic-scale determination of misfit dislocation loops at metal-metal interfaces". *Phys. Rev. Lett.*, **75** (3), pp. 489-492 (1995).
- [Kie93] M.T. KIEF and W.F. EGELHOFF, Jr. Growth and structure of Fe and Co thin films on Cu(111), Cu(100) and Cu(110): "A comprehensive study of metastable film growth". *Phys. Rev. B*, **47** (16), pp. 10785-10814 (1993).

- [Lam89] F.J. LAMELAS, C.H. LEE, HUI HE, W. VAVRA and ROY CLARKE. "Coherent fcc stacking in epitaxial Co/Cu superlattices". *Phys. Rev. B*, **40** (8), pp. 5837–5840 (1989).
- [LeF95] P. Le FEVRE, H. MAGNAN, O. HECKMANN, V. BRIOIS and D. CHANDESRIIS. "Adsorption site, growth and structure of Co on Cu(111) determined by multiple-scattering analysis of x-ray-absorption spectra". *Phys. Rev. B*, **52** (15), pp. 11462–11466 (1995).
- [Mag91] H. MAGNAN, D. CHANDESRIIS, B. VILLETTE, O. HECKMANN and J. LE-CANTE. "Structure of thin metastable epitaxial Fe films on Cu(100): reconstruction and interface ordering by coating". *Phys. Rev. Lett.*, **67** (7), pp. 859–862 (1991).
- [Man93] G.J. MANKEY, R.F. WILLIS and F.J. HIMPSEL. "Unoccupied electronic states of ultrathin films of Co/Cu(111) and Fe/Cu(111)". *Phys. Rev. B*, **47** (1), pp. 190–196 (1993).
- [Mos91] D.H. MOSCA, F. PETROFF, A. FERT, P.A. SCHROEDER, W.P. PRATT Jr. and R. LALOE. "Oscillatory interlayer coupling and giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers". *J. Magn. Magn. Mat.*, **94**, pp. L1–L5 (1991).
- [Mül] K. MÜLLER and K. HEINZ. **The Structure of Surfaces**, volume 2 *Springer Series in Surface Sciences*. Editores M.A. Van Hove y S.Y. Tong. Capítulo: "Computer Controlled LEED Intensity and Spot Profile Determination", pp. 105–112. Springer Verlag, Berlin, 1985.
- [Mül95a] S. MÜLLER, P. BAYER, C. REISCHL, K. HEINZ, B. FELDMANN, H. ZILLGEN and M. WUTTIG. "Structural instability of ferromagnetic fcc Fe films on Cu(100)". *Phys. Rev. Lett.*, **74** (5), pp. 765–768 (1995).
- [Mül95b] S. MÜLLER, A. KINNE, M. KOTTCKE, R. METZLER, P. BAYER, L. HAMMER and K. HEINZ. "In-plane lattice reconstruction of Cu(100)". *Phys. Rev. Lett.*, **75** (15), pp. 2859–2862 (1995).
- [Mül96a] S. MÜLLER, G. KOSTKA, T. SCHÄFER, J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, C. OCAL, R. MIRANDA, K. HEINZ and K. MÜLLER. "The structure of Co films on Cu(111) up to 15 ML". *Surf. Sci.*, **352-354**, pp. 46–49 (1996).
- [Nab67] F.R.N. NABARRO. **Theory of Crystal Dislocations**. Oxford University Press, 1967.
- [Nav93] E. NAVAS, P. SCHUSTER, C. M. SCHNEIDER, J. KIRSCHNER A. CEBOLLA-DA, C. OCAL, R. MIRANDA, J. CERDÁ and P. de ANDRÉS. "Crystallography of epitaxial face centered tetragonal Co/Cu(100) by low energy electron diffraction". *J. Magn. Magn. Mat.*, **121**, pp. 65–68 (1993).



- [Par92] S.S.P. PARKIN, R.F. MARKS, R.F.C. FARROW, G.R. HARP, Q.H. LAMS, and R.J. SAVOY. "Giant magnetoresistance and enhanced antiferromagnetic coupling in highly oriented Co/Cu(111) superlattices". *Phys. Rev. B*, **46** (14), pp. 9262-9265 (1992).
- [Ped97] M.Ø. PEDERSEN, I.A. BÖNICKE, E. LÆGSGAARD, I. STENSGAARD, A. RUBAN, J.K. NØRSKOV and F. BESENBACHER. "Growth of Co on Cu(111): subsurface growth of trilayer Co islands". *Surf. Sci.*, **387**, pp. 86-101 (1997).
- [Pen80] J.B. PENDRY. "Reliability factors for LEED calculations". *J. Phys. C*, **13**, pp. 937-944 (1980).
- [Phi64] V.A. PHILLIPS. "Electron-microscope observations on precipitation in a Cu-3.1 wt pct Co alloy". *Trans. Met. Soc. AIME* **230**, pp. 967-976 (1964).
- [Pri98] J.E. PRIETO, Ch. RATH, S. MÜLLER, R. MIRANDA and K. HEINZ. "A structural analysis of the Co(0001) surface and the early stages of the epitaxial growth of Cu on it". *Surf. Sci.*, **401** pp. 248-260 (1998).
- [Fr3] A.L. VÁZQUEZ de PARGA, O. SÁNCHEZ and R. MIRANDA. En preparación.
- [Prk71] R.L. PARK, J.E. HOUSTON and D.G. SCHREINER. "The LEED instrument response function". *Rev. Sci. Instrum.*, **42** (1), pp. 60-65 (1971).
- [Rab94] A. RABE, N. MEMMEL, A. STELTENPOHL and T. FAUSTER. "Room-temperature instability of Co/Cu(111)". *Phys. Rev. Lett.*, **73** (20), pp. 2728-2731 (1994).
- [Rat97] Ch. RATH, J.E. PRIETO, S. MÜLLER, R. MIRANDA and K. HEINZ. "Hcp-to-fcc stacking switch in thin cobalt films induced by Cu capping". *Phys. Rev. B*, **55** (16), pp. 10791-10799 (1997).
- [Red86] ANDREW C. REDFIELD and ANDREW M. ZANGWILL. "Stacking sequences in close-packed metallic superlattices". *Phys. Rev. B*, **34** (2), pp. 1378-1380, (1986).
- [Ren92] J.P. RENARD, P. BEAUVILLAIN, C. DUPAS, K.L. DANG, P. VEILLET, E. VÉLU, C. MARLIÈRE and D. RENARD. "Large magnetoresistance effects in UHV grown fcc(111) Co/Cu multilayers". *J. Magn. Magn. Mat.*, **115**, pp. L147-L151 (1992).
- [Sce94] V. SCHEUCH, K. POTTHAST, B. VOIGTLÄNDER and H.P. BONZEL. "Investigation of the growth of Co on Cu(111) and Sb/Cu(111) using photoelectron forward scattering". *Surf. Sci.*, **318**, pp. 115-128 (1994).
- [Scn90] C.M. SCHNEIDER, P. BRESSLER, P. SCHUSTER, J. KIRSCHNER J.J. de MIGUEL and R. MIRANDA. "Epitaxy and magnetic properties of fcc cobalt films on Cu(100)". *Vacuum*, **41**, pp. 503-505 (1990).

- [Scm92] A.K. SCHMID and J. KIRSCHNER. "In situ observation of epitaxial growth of Co thin films on Cu(100)". *Ultramicroscopy*, **42-44**, pp. 483-489 (1992).
- [Scw66] RICHARD. L. SCHWOEBEL and EDWARD .J. SHIPSEY. "Step motion on crystal surfaces". *J. Appl. Phys.*, **37** (10), pp. 3682-3686 (1966)
- [Ton93] B. P. TONNER, Z.-L. HAN and J. ZHANG. "Structure of Co films grown on Cu(111) studied by photoelectron diffraction". *Phys. Rev. B*, **47** (15), pp. 9723-9731 (1993).
- [VdM63] J.H. van der MERWE. "Crystal interfaces. Part II. Finite Overgrowths". *J. Appl. Phys.* **34** (1), pp. 123-127 (1963).
- [VHo79] M.A. VAN HOVE and S.Y. TONG. **Surface Crystallography by LEED**. Springer Ser. in Chem. Phys., Vol. 2 , Springer, Berlin, 1979.
- [Wan97] Y. WANG, X.W. LI, J.F. JIA, H. JI, Y. YANG, H. GUL BAHAR, S.C. WU and R.G. ZHAO. "Effect of convergence of Cu cap on the structure of Co/Cu(111) film". *Surf. Sci.*, **375**, pp. 226-234 (1997).
- [Wul96] WULF WULFHEKEL, NUPHAR N. LIPKIN, JÖRG KLIEWER, GEORG ROSENFELD, LOUIS C. JORRITSMA, BENE POELSEMA and GEORGE COMSA. "Conventional and manipulated growth of Cu/Cu(111)". *Surf. Sci.*, **348**, pp. 227-242 (1996).

## Capítulo 3

# Primeros estadios del crecimiento de Cu sobre Co(0001)

### 3.1 Introducción

Como se expuso en el capítulo 1 y con el objetivo de avanzar en la comprensión de las características estructurales de sistemas artificiales complejos como las superredes Co/Cu(111), se decidió emprender un estudio estructural de la intercara entre el cobre y la superficie hexagonalmente empaquetada de cobalto de la manera más directa posible, esto es, fabricando películas de Cu por evaporación sobre un monocristal Co(0001). Estas películas contienen tan sólo una intercara entre el cobre y el cobalto, en lugar de dos como las bicapas analizadas en el capítulo 2. Dicha intercara determina las propiedades estructurales de las superredes Co/Cu con orientación (111) al menos en igual medida que su inversa, la intercara Co/Cu(111) que ha sido profusamente estudiada tal como se reseña en la sección 2.1.1. Un interés añadido del estudio del sistema Cu/Co(0001) es la posibilidad de comparar con los resultados obtenidos en el caso de películas de cobre crecidas sobre películas delgadas de cobalto. Éstos fueron presentados en el capítulo 2 y es interesante comparar cuáles de los resultados son similares y qué otros dependen del carácter volúmico o pelicular del material sobre el que se depositan las capas epitáxicas de cobre.

A pesar del interés aplicado de la intercara Cu/Co(0001), no se conoce ningún resultado publicado en la literatura sobre la estructura superficial de este sistema. Incluso en el caso de la superficie de partida, Co(0001), tan sólo existen dos trabajos publicados que dan cuenta de análisis estructurales por medio de LEED cuantitativo [Lee78, Ber81], aparte de unos resultados experimentales, asimismo de LEED, analizados sólo cinemáticamente [Ber76]. Estos estudios coinciden en no encontrar ninguna diferencia estructural de la superficie Co(0001) respecto a una terminación puramente volúmica.

En los últimos años se han producido enormes avances tanto en la medida de los datos de LEED como en las capacidades de cálculo disponibles para la extracción de la información estructural presente en ellos mediante los necesarios cálculos dinámicos de las intensidades difractadas. Debido a la antigüedad de los mencionados trabajos, se decidió incluir un análisis estructural realizado con la precisión accesible actualmente.

La razón más plausible de la escasez de trabajos sobre el sistema es la dificultad de preparar una superficie Co(0001) con el grado de limpieza y orden necesario para realizar análisis estructurales fiables, como se expone a continuación.

### Procedimiento experimental

La muestra empleada fue un monocristal de cobalto de pureza 4N, nominalmente orientado en la dirección cristalográfica (0001) con una precisión de  $1^\circ$  y pulido con un tamaño de grano de  $1\ \mu\text{m}$ . La limpieza y ordenación de la superficie presentaron ciertas dificultades, debido al carácter reactivo del Co y a la presencia a  $422^\circ\text{C}$  de la transición martensítica, en la que pasa de la estructura HCP a la FCC a alta temperatura. La muestra fue limpiada por medio de una combinación de ciclos de bombardeo con  $\text{Ar}^+$ , calentamiento a  $310^\circ\text{C}$  y exposición a oxígeno. El procedimiento se describe con más detalle en el apéndice A.5.1. Con él se consiguió preparar la superficie con un nivel de contaminantes en el límite de detección y un patrón de difracción de calidad suficiente para permitir la medida de intensidades hasta una energía típica de 370 eV a temperatura ambiente, algo menor que las máximas alcanzadas en la superficie Cu(111) y las películas crecidas sobre él en este trabajo (capítulos 2 y 4).

Se midieron las intensidades de 17 reflexiones distintas de la superficie Co(0001), así como de las películas de Cu depositadas sobre ella. Se utilizó el sistema de VLEED AIDA-PC descrito en el apéndice A.2.1. Por la simetría de orden 6 del patrón de difracción, el número de reflexiones inequivalentes se reduce únicamente a tres: (10), (11) y (20). El rango de energía no degenerado es del orden de 500 eV, la mitad que en las medidas sobre Cu(111). Esto obliga a tomar precauciones sobre el número de parámetros que se pueden obtener a partir de los datos experimentales, como se discute en los ajustes presentados en este capítulo.

Las deposiciones de Cu fueron realizadas por medio de un evaporador fabricado en el laboratorio, según se describe en el apéndice A.5.2. Consiste en un recipiente de tantalio que contiene varios hilos de Cu y es calentado por bombardeo electrónico. Los ritmos de evaporación fueron del orden de 1 MC por minuto y el sustrato se mantuvo siempre a temperatura ambiente durante la deposición.

Los patrones de difracción que presentan las películas epitáxicas de cobre sobre Co(0001) son siempre  $(1\times 1)$  con una simetría de orden 6 al igual que la superficie de partida. La razón de ello es la presencia por igual de las dos terminaciones ...ABA y ...ABAB posibles en la secuencia de apilamiento propia de la estructura HCP. Por ello,

en los ajustes se consideraron siempre las sumas de dominios necesarias para simular este hecho y reproducir la simetría de orden 6 de los patrones LEED. Por ejemplo, en el ajuste de la superficie Co(0001) se variaron los parámetros de una superficie terminada en A y se sumaron las intensidades de los haces (10) y (01) de tal estructura para reproducir las de la reflexión (10) de la superficie real, que es equivalente por simetría a la (01). Se siguió un procedimiento análogo en los ajustes de las películas de Cu sobre Co(0001).

## 3.2 La superficie Co(0001)

Se consiguió un ajuste excelente entre las curvas I-V de LEED experimentales y teóricas de la superficie Co(0001), caracterizado por un factor de Pendry  $R_P = 0.080$ . Es una agradable sorpresa teniendo en cuenta la dificultad de preparar una superficie limpia de Co HCP (ver sección 3.1). En la figura 3.1 se muestra una imagen de STM representativa de la superficie Co(0001) a gran escala (1000 Å). En ella se ven terrazas cuyos tamaños varían considerablemente. Están separadas por escalones con distintas alturas (1, 2 y 3 distancias interplanares) como muestra el perfil que acompaña a la figura, permitiendo así coexistir en la superficie las dos terminaciones ...ABA y ...ABAB posibles en la secuencia HCP. Esto explica la simetría de orden 6 observada en el patrón de difracción. En la tabla 3.1 se muestran los parámetros estructurales del modelo que mejor ajusta a los datos experimentales. Estos valores se obtienen de la optimización de las primeras 3 distancias interplanares, de las siguientes asumidas como iguales (distancia interplanar de volumen), del parámetro de red lateral en la superficie  $a_p$  y de la temperatura de Debye de la superficie  $\Theta_S$ . También se da la anchura de la base de datos  $\Delta E$  y la varianza del factor de Pendry,  $var(R_P)$ , a partir de la que se determinan las barras de error en los parámetros ajustados según el procedimiento descrito en el apéndice A.2.2. Como ya se señaló anteriormente, la base de datos tiene una menor extensión en energía (aproximadamente la mitad) que las obtenidas en los experimentos realizados sobre el cristal Cu(111), cuyo patrón de difracción tiene una simetría ternaria. Sin embargo, las barras de error son comparablemente pequeñas en ambos casos. Ello se debe al buen acuerdo teoría-experimento, como muestra el pequeño valor de  $R_P$ . Hay que recordar que la varianza del factor de Pendry es proporcional al valor de éste para el modelo de mejor ajuste (ec. A.15).

## Discusión

Los valores que proporciona el ajuste para el parámetro de red lateral  $a_p$  y la distancia interplanar  $d_b$  coinciden exactamente con los de volumen. No hay pues indicios de contracción lateral de la superficie como se ha anunciado en análisis con LEED recientes en Cu(100) [Mül95b] y Pt(111) [Gal97] ni de contracción de  $d_b$  en Pt(111) [Gal97].

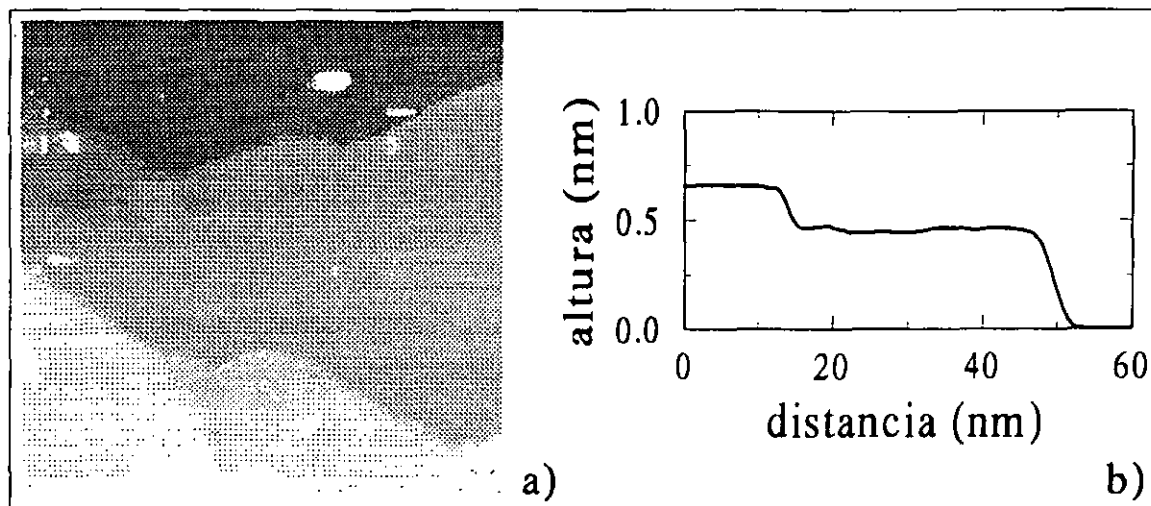


Figura 3.1: a) Imagen topográfica de STM de la superficie Co(0001), de tamaño  $1000\text{\AA} \times 1000\text{\AA}$ . El perfil b) a lo largo de la línea dibujada sobre la imagen muestra un escalón mono- y otro biatómico.

Como es habitual, la temperatura de Debye de la superficie es bastante menor que la de volumen (445K) como consecuencia de la mayor amplitud de vibración de los átomos superficiales. La primera distancia interplanar muestra una contracción de  $\Delta d_{12}/d_b = (-3 \pm 1)\%$  mientras que la segunda tiene el valor de volumen dentro del margen de error. La tercera parece apuntar a una nueva contracción, aunque esta conclusión no está fuera del error:  $\Delta d_{34}/d_b = (-2 \pm 3)\%$ . Sin embargo, si comparamos estos resultados con los obtenidos en el ajuste de la película HCP de 5MC Co/Cu(111) (sección 2.2.2), vemos que los valores obtenidos para las tres primeras distancias son iguales dentro de los márgenes de error y, en éste último caso, la contracción encontrada en la tercera capa está fuera de la varianza:  $\Delta d_{34}/d_b = (-3 \pm 2)\%$ . Debido a que ese análisis partió de unos datos independientes obtenidos además en un sistema físicamente distinto, como es una película con estructura HCP en lugar de un monocristal, es razonable aceptar como un hecho el carácter oscilatorio de la contracción de las distancias interplanares en Co HCP, si bien el valor obtenido para la tercera está muy próximo al límite de error. En contraste, la superficie Cu(111) presenta una contracción mucho más leve de la primera distancia interplanar,  $\Delta d_{12}/d_b = (-0.8 \pm 0.5)\%$ , teniendo las siguientes el valor del volumen [Fig95b, Pri98].

Los dos trabajos publicados sobre la estructura de esta superficie coincidían en encontrar una terminación puramente volúmica [Lee78, Ber81], esto es, idéntica a la que se obtendría si, hipotéticamente, se cortara un cristal de Co y todos los átomos

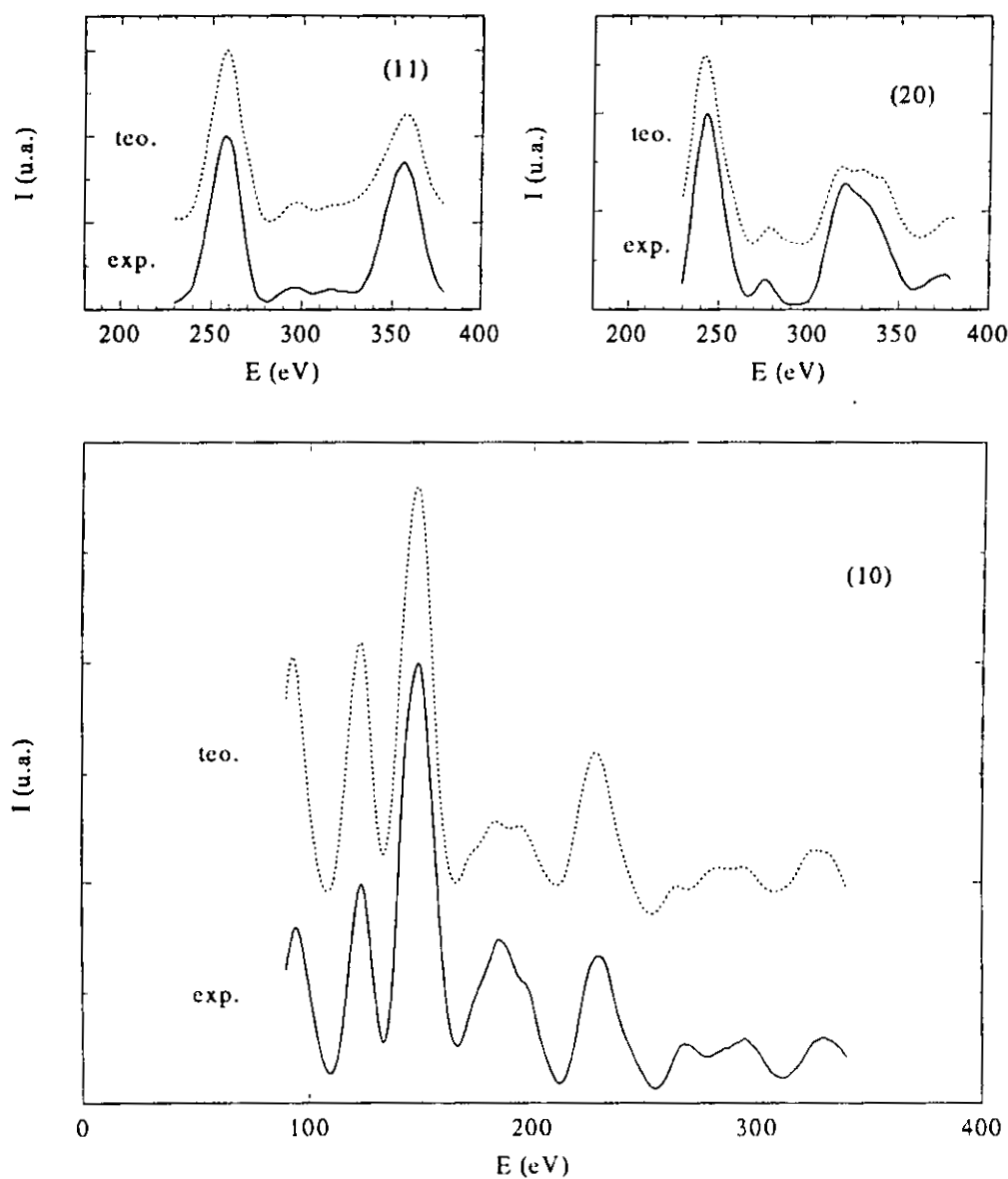


Figura 3.2: Comparación entre las curvas I-V experimentales y las obtenidas del modelo que proporciona el mejor ajuste para varias reflexiones de la superficie Co(0001). Los parámetros del modelo se muestran en la tabla 3.1.

$d_{12}(\text{\AA})$ $1.99 \pm 0.02$	$d_{23}(\text{\AA})$ $2.06 \pm 0.04$	$d_{34}(\text{\AA})$ $2.01 \pm 0.06$	$d_b(\text{\AA})$ $2.05 \pm 0.05$	$d_b(\text{\AA}) / \text{Lit}$ 2.047	$a_p(\text{\AA})$ $2.51 \pm 0.06$
$a_p(\text{\AA}) / \text{Lit.}$ 2.507	$\Theta_S(^{\circ})$ $235^{+25}_{-15}$		$\Delta E(\text{eV})$ 550	$R_P$ 0.080	$var(R_P)$ 0.022

Tabla 3.1: Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED de la superficie Co(0001)

permanecieran en sus posiciones anteriores. La razón de esta discrepancia puede ser que en ambos trabajos únicamente se emplea la comparación visual como criterio de ajuste entre las curvas experimentales y teóricas y, por otra parte, las posibilidades de cálculo de la época no permitían la variación de los parámetros con la finura con que se puede hacer actualmente. Así, por ejemplo, en ambos ajustes se varía solamente la primera distancia interplanar y se hace en intervalos relativamente grandes (0.1Å), sin duda debido a las limitaciones de computación existentes en aquel momento (la más antigua de esas publicaciones data del año 1978).

La excelente calidad del ajuste teoría-experimento conseguido en el presente trabajo puede apreciarse también de forma visual en la figura 3.2 en la que se muestran superpuestas las curvas teóricas y experimentales correspondientes a varias reflexiones inequivalentes.

### 3.3 Crecimiento Cu/Co(0001): espectroscopía Auger.

Con el fin de obtener una primera información sobre el modo de crecimiento de Cu sobre Co(0001), se procedió a medir las amplitudes de las señales Auger tanto del sustrato como del depósito en función de la cantidad de material depositado. En la figura 3.3 se muestra la evolución de las señales Auger de alta energía Co<sub>716eV</sub> y Cu<sub>920eV</sub> como función de la cantidad de Cu depositada sobre la muestra, determinada según el procedimiento descrito a continuación. En un principio, se toma como eje de abscisas el tiempo de evaporación, que después se transformará en cantidad de material depositado. Es un procedimiento habitualmente empleado el intentar ajustar estas curvas a un modelo de crecimiento, por ejemplo de tipo capa a capa, para así obtener los parámetros característicos: recorridos libres medios y factores de sensibilidad relativa [Arg89]. Sin embargo, tal método es problemático por varias razones, como se expone en el apéndice A.4.2. En particular, el modo de crecimiento no se conoce a priori y es necesario determinar el recubrimiento exacto en al menos un punto de la gráfica. Por ello, se recurrió a transferir al problema del crecimiento de



Cu sobre Co(0001) los parámetros de atenuación medidos en el sistema relacionado Co/Cu(111). Este sistema no crece capa a capa de forma espontánea (capítulo 2), pero sí lo hace en presencia de Pb como "surfactante", como se verá en el capítulo 4. Ello permite determinar con exactitud el recubrimiento observando las oscilaciones en la intensidad difractada MEED, por ejemplo, asociadas al llenado de capas. Así se hallan experimentalmente los recorridos libres medios de los electrones de energías cinéticas correspondientes a las transiciones Auger estudiadas. Este procedimiento se describe en detalle en el apéndice A.4.2.

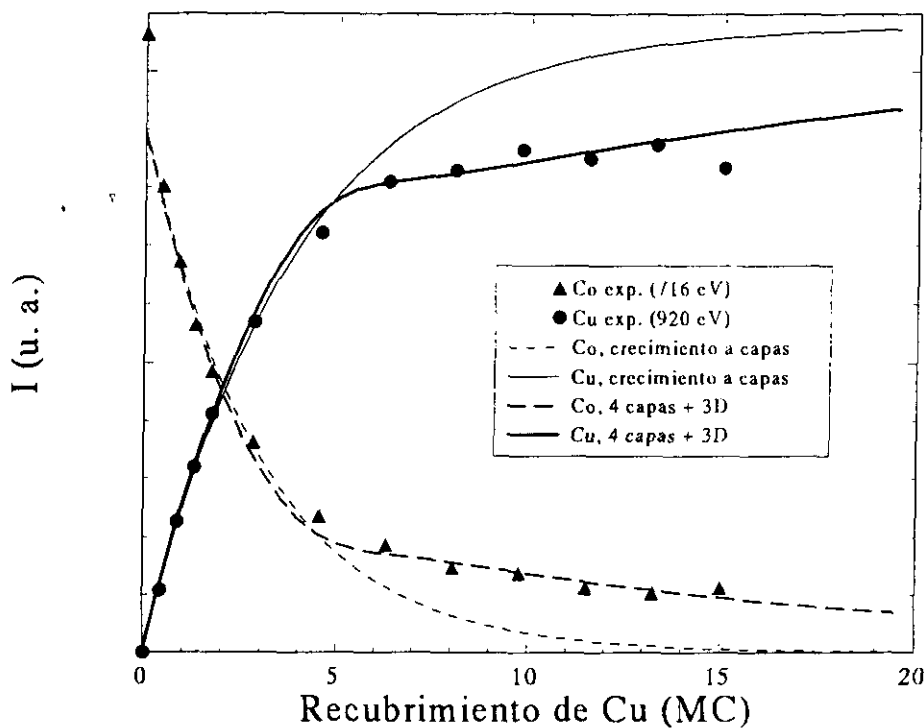


Figura 3.3: Evolución de las señales Auger de alta energía  $\text{Co}_{716\text{eV}}$  y  $\text{Cu}_{920\text{eV}}$  con la cantidad de Cu depositado sobre Co(0001).

Como primera aproximación, se procedió a ajustar el cociente experimental de las señales Auger en función del tiempo de evaporación (figura 3.4) a un modelo simple de crecimiento homogéneo. En éste, la señal del sustrato se atenúa exponencialmente mientras que la del depósito crece de manera asimismo exponencial hasta su valor de saturación. En estas condiciones, se puede considerar el espesor de la película  $n$  (número de capas) como una variable continua y se tiene la relación:

$$\frac{I(Cu_{920})}{I(Co_{716})} = S \frac{\alpha_{Cu}^n}{1 - \alpha_{Co}^n}, \quad (3.1)$$

donde  $S = \frac{I(Cu_{920}^\infty)}{I(Co_{716}^\infty)}$  es el cociente entre las sensibilidades relativas de las transiciones consideradas de los dos elementos. En el sistema empleado, este factor vale 1.2, determinado experimentalmente.

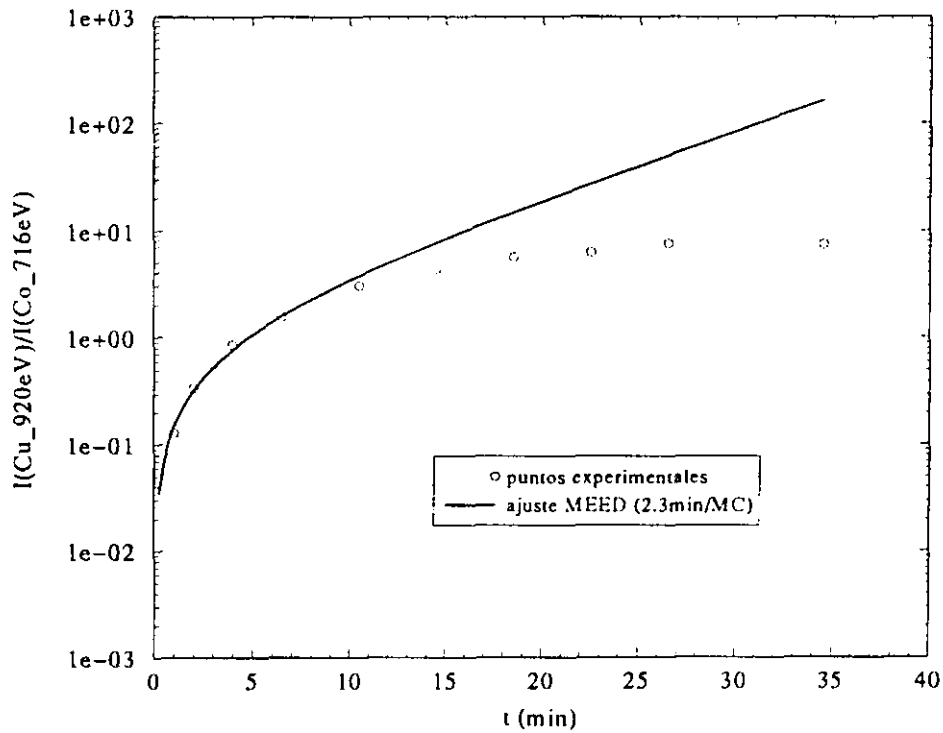


Figura 3.4: Evolución de la relación entre las señales Auger de alta energía, Cu<sub>920eV</sub> y Co<sub>716eV</sub>, con el tiempo de deposición durante el crecimiento Cu/Co(0001).

Los valores de  $\alpha_{Cu}$ ,  $\alpha_{Co}$  y  $S$  fueron tomados del experimento de MEED. Se procedió a ajustar el eje de abscisas de forma que la curva teórica se aproxime al máximo a los puntos experimentales. Esto determina la relación entre tiempo y recubrimiento en 2.3 min por monocapa para este experimento concreto. Se ve en la figura 3.3 que el ajuste es muy bueno para tiempos de evaporación menores de 10 minutos, aproximadamente, lo que corresponde a unas 5 monocapas. A partir de ahí, la curva teórica se desvía significativamente por encima de los puntos experimentales.

Este comportamiento se puede ver más claramente si trasladamos el ajuste de la figura 3.4, que muestra los cocientes entre las señales de ambos elementos, a la figura 3.3, en la que se representa la evolución de las dos señales por separado. Para ello, solamente hay que ajustar un parámetro adicional, que representa un factor de escala global común a ambas curvas. El resto de parámetros están fijados: la sensibilidad relativa entre ambas transiciones y los factores de atenuación provienen del experimento de MEED, mientras que la relación entre tiempo de evaporación y cantidad depositada fue determinada al ajustar los cocientes en la figura 3.4. El resultado se muestra en la figura 3.3 con las líneas más finas; la continua describe el aumento de la señal Auger de la película de cobre y la discontinua la atenuación de la señal del sustrato de cobalto. Comparando ambas curvas con los puntos experimentales se observa el fenómeno apuntado en la gráfica anterior (figura 3.4). Ambas curvas teóricas describen bien los datos experimentales hasta un recubrimiento de 4-5 MC de cobre. A partir de ahí, los puntos experimentales evolucionan con una atenuación efectiva menor: la señal del sustrato disminuye mucho más lentamente con el recubrimiento y la del depósito aumenta consecuentemente con un ritmo inferior hasta su valor de saturación. Este cambio de régimen en torno a las 5 MC es particularmente evidente en la señal del sustrato en la figura 3.3 y tiene como consecuencia que a recubrimientos grandes comparados con los recorridos libres medios sea aún visible la señal Auger del Co. En vista de este resultado, se procedió a ajustar los datos para recubrimientos superiores a 5 MC con una atenuación efectiva menor. Las líneas de trazo más grueso en la figura 3.3 muestran los resultados de este ajuste. Consiste en la suma de dos términos exponenciales para cada curva: el primero, con el factor de atenuación transferido de Co/Cu(111), reproduce el comportamiento a bajos recubrimientos; en el segundo se dejó libre dicho factor como parámetro ajustable. Para que cada tramo de la curva actúe en el rango correspondiente se multiplicó cada término por una función sigmoideal, que tiene forma de escalón suave con una anchura de 1 MC y asegura un empalme suave entre ambos regímenes. La posición exacta de la transición es el otro parámetro libre presente en el ajuste. Se obtiene un valor de 4.5 capas para el cambio de régimen y unos valores de atenuación de 0.93 y 0.97 para cada una de las curvas.

Estos resultados pueden ser interpretados del modo siguiente: para recubrimientos de cobre inferiores a 4 MC, la evolución de las intensidades es compatible con la dependencia exponencial esperada para un recubrimiento homogéneo del sustrato, esto es, el crecimiento tiene lugar aproximadamente de forma capa a capa, bien sea por nucleación bidimensional o por propagación de los escalones presentes en el sustrato. El buen ajuste del modelo a los datos experimentales con los parámetros relevantes transferidos de otros experimentos refuerzan esta hipótesis. Los datos hasta el momento presentados son insuficientes para discriminar inequívocamente entre los dos posibles modos de crecimiento; por ello es más correcto hablar de un crecimiento aproximadamente capa a capa dentro de la sensibilidad de la técnica Auger. Las imágenes de STM

que se muestran más adelante (apartados 3.4.1 y 3.4.3) aportan información adicional sobre este aspecto. Por encima de 4 MC la menor atenuación de las señales Auger se interpreta como un cambio en el modo de crecimiento hacia la formación de islas tridimensionales. Es razonable pensar que a partir de un cierto recubrimiento, nuestro sistema debe parecerse al crecimiento homoepitáxico Cu/Cu(111), que tiene lugar de un modo 3D como se verá en el capítulo 4. Otras posibles explicaciones parecen poco plausibles, por ejemplo la limitada solubilidad mutua de Co y Cu hace improbable una incorporación de átomos de Co en la película y la menor energía superficial de Cu se opone a una tendencia del Co a flotar sobre la película de Cu; esto, además, se reflejaría en las intensidades Auger de baja energía, lo que no se observa. Se puede argumentar que el hecho de depositar de una forma fraccionada, como se hace para medir los espectros Auger durante la evaporación, puede ser distinto al caso de una deposición de una sola vez, pero no es fácil imaginar cómo ese efecto puede producir el comportamiento observado. Concluimos, pues, que el sistema Cu/Co(0001) crece en un modo tipo Stranksi-Krastanov modificado: las primeras cuatro monocapas crecen de forma aproximadamente capa a capa, mientras que a partir de las siguientes se establece un crecimiento fuertemente tridimensional.

### 3.4 Crecimiento Cu/Co(0001): morfología y estructura

A continuación se exponen los resultados del análisis estructural y morfológico de las películas de Cu crecidas epitáxicamente sobre Co(0001). Se prepararon tres películas de espesores nominales 0.7, 1.2 y 2.8 MC, determinados por medio de AES. Para ello se utilizó la relación 3.1 con los parámetros transferidos del experimento de MEED de acuerdo al procedimiento presentado en el apéndice A.4.2. Esto está justificado, pues esos recubrimientos son inferiores a 4 MC: la figura 3.3 demuestra que en ese rango tales parámetros son válidos. La precisión en los cálculos de recubrimientos puede ser estimada en  $\pm 0.2$  MC. Dentro de este margen de error, los valores anteriores están de acuerdo con los determinados subsiguientemente por medio del análisis de LEED.

Las figuras 3.5 y 3.6 muestran la evolución de las curvas I-V de los haces (10) y (11) respectivamente, según aumenta la cantidad de Cu para los tres recubrimientos analizados. Acompañando a esas curvas se muestran también las intensidades calculadas para el modelo que mejor ajusta a los datos experimentales, que se describe más adelante. Con fines de comparación, se han incluido también en la parte inferior de ambas gráficas las curvas correspondientes al sustrato y, en la parte superior, las medidas sobre la estructura 2MC Cu/5MC Co/Cu(111) (bicapa II) analizada en la sección 2.3.2, que resultó presentar una estructura puramente FCC maclada. Se puede

apreciar en ambas gráficas una gran diferencia entre las curvas de las películas de Cu y las del sustrato, incluso para el recubrimiento más pequeño. Hay que recordar que esto no es así en el caso del crecimiento de Co sobre Cu(111) (ver sección 2 y figura 2.2), en el que las curvas de las películas de recubrimientos inferiores a 2 MC son muy similares a las del sustrato. Este hecho se interpretó preliminarmente como que la secuencia de apilamiento de esas películas es la misma que la del sustrato, la FCC en aquel caso, lo que fue confirmado posteriormente por el análisis de LEED cuantitativo. En el presente sistema, Cu/Co(0001) sucede lo contrario, lo que permite aventurar que las películas de Cu *no siguen la secuencia de apilamiento HCP del sustrato y parecen adoptar la estructura FCC desde el primer momento*. Esto viene apoyado por el hecho de que la evolución posterior de las curvas hasta las de la bicapa 2MC Cu/5MC Co/Cu(111) no es tan acusada como el cambio entre Co(0001) y la película de 0.8 MC de Cu.

### 3.4.1 Recubrimientos submonocapa

#### Morfología

La deposición de 0.4 MC de Cu sobre Co(0001) produce imágenes como la que se muestra en la figura 3.7. Se han formado islas de un tamaño apreciable (varios cientos de Angstroms) y de formas irregulares sobre las terrazas. Las islas tienen una altura correspondiente a una distancia interplanar. La pequeña densidad de islas indica una eficiente difusión de los adátomos de Cu sobre las terrazas. Hay algunas islas en contacto con los escalones, pero contrariamente al caso Co/Cu(111) [Fig93, Fig94a], como se puede ver también en la figura 2.1, no se observa aquí una decoración preferente de los escalones. Se midieron las curvas I-V del patrón de LEED para un recubrimiento nominalmente doble del anterior, esto es, 0.8 MC. La razón es la maximización de la señal procedente de las islas de Cu. Hay que recordar que, al ser los patrones de difracción siempre de simetría (1×1), las reflexiones contienen siempre contribuciones tanto de la película como del sustrato, en el caso de que no esté completamente cubierto. Con el fin de asegurar que la morfología de la película es la adecuada para el fin que perseguimos, que es caracterizar la estructura de la primera monocapa de Cu adsorbida sobre Co(0001), se procedió a un estudio por STM de una superficie preparada en las mismas condiciones.

Las imágenes de STM de películas de espesor de 0.8 MC tales como la mostrada en la figura 3.8 confirman la práctica ausencia de otros niveles en la superficie aparte de los correspondientes al sustrato y a las islas de altura igual a una distancia interplanar. La imagen tiene un tamaño lateral de 350Å y en ella se ve una isla de Cu extensa que ocupa el 80% del área total visible en la imagen y cuya superficie aparece plana a nivel atómico. Sobre ésta se puede ver en la parte superior derecha una isla del segundo nivel, que ocupa alrededor del 3% del área total. La morfología superficial revelada por la imagen apoya la conclusión obtenida del análisis de las curvas de Auger

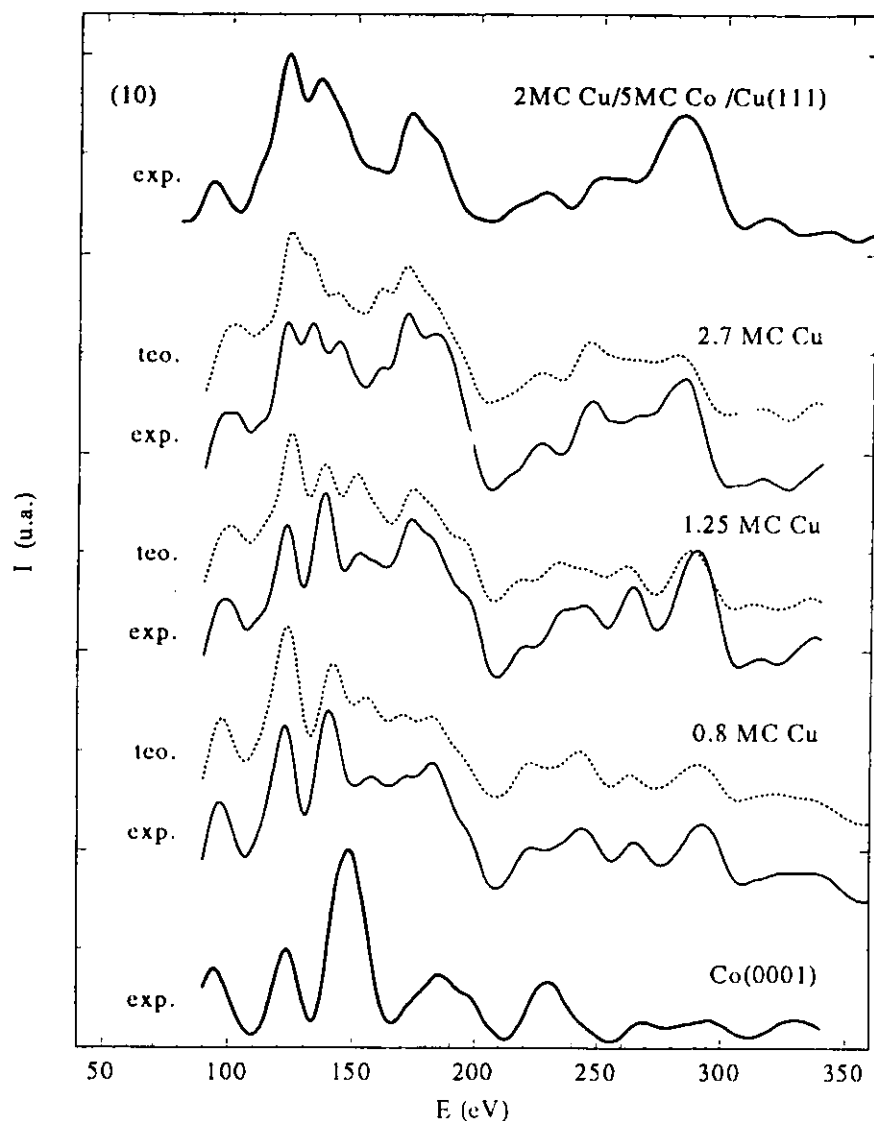


Figura 3.5: Evolución de las curvas I-V de las reflexiones (10) para varios recubrimientos de Cu sobre Co(0001). Asimismo se muestran, con trazo grueso, las curvas del sustrato en la parte inferior y de la bicapa 2MC Cu/5MC Co/Cu(111) (analizada en 2.3.2) en la parte superior de la figura. Las líneas punteadas representan las intensidades calculadas para los modelos de mejor ajuste presentados en el texto.

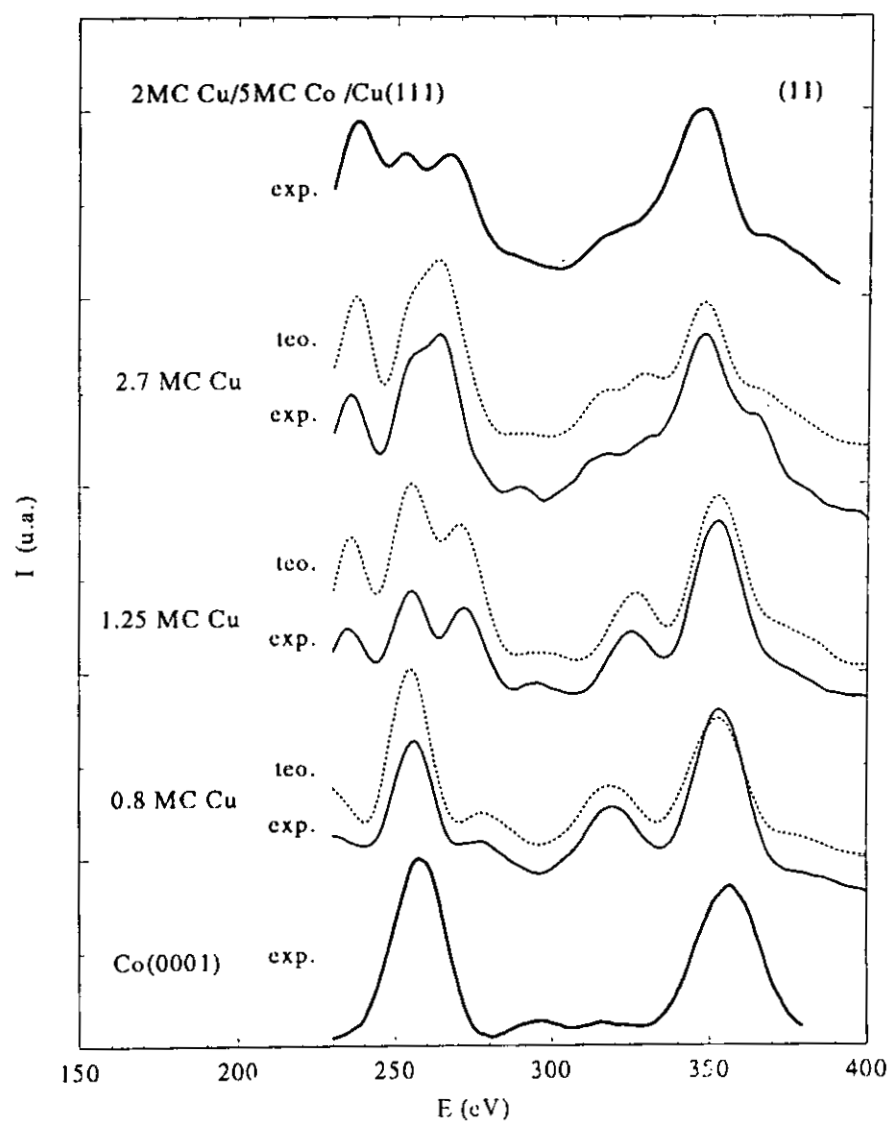


Figura 3.6: Evolución de las curvas I-V de las reflexiones (11) para varios recubrimientos de Cu sobre Co(0001). Asimismo se muestran, con trazo grueso, las curvas del sustrato en la parte inferior y de la bicapa 2MC Cu/5MC Co/Cu(111) (analizada en 2.3.2) en la parte superior de la figura. Las líneas punteadas representan las intensidades calculadas para los modelos de mejor ajuste presentados en el texto.

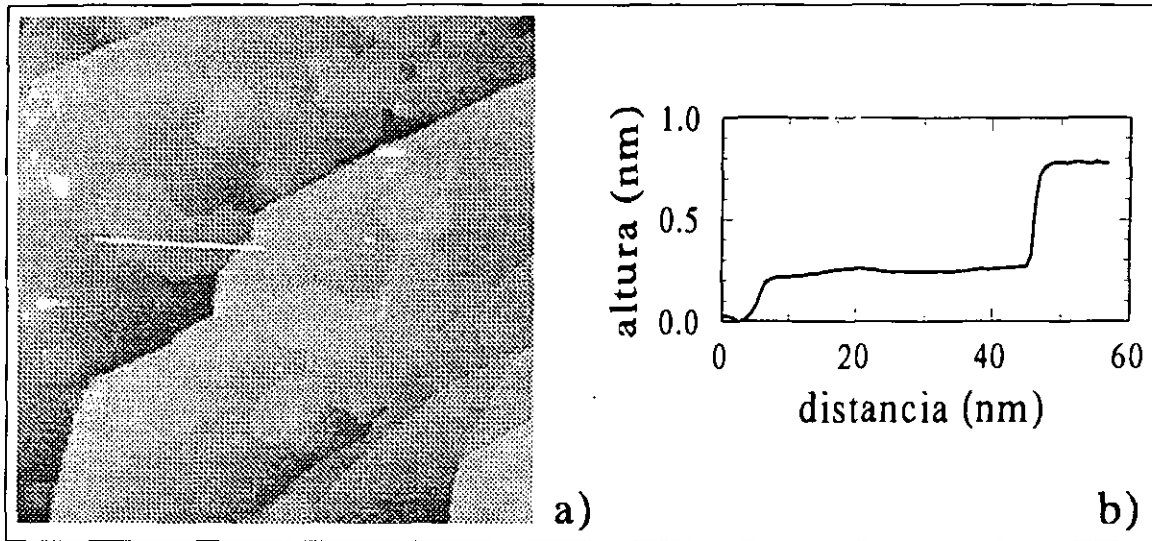


Figura 3.7: a) Imagen topográfica de STM de una superficie de Co(0001) sobre la que se ha depositado 0.4 MC de Cu. El tamaño de la imagen es de  $1700\text{\AA} \times 1700\text{\AA}$ . b) Perfil a lo largo de la línea dibujada sobre la imagen. Pasa por una isla de Cu de altura monoatómica y un escalón del sustrato de altura triatómica. Con el fin de que las partes planas aparezcan como tales en el perfil, antes de trazarlo se restó a la imagen un plano ajustado a una de estas zonas.

(sección 3.3) de que el crecimiento procede de una forma aproximadamente capa a capa en los primeros estadios. Además debe darse un transporte de Cu apreciable entre los distintos niveles. En efecto, si el crecimiento fuera tridimensional, la distribución de niveles expuestos seguiría una ley de Poisson [Coh89]:

$$P(n) = \frac{\exp(-\theta)\theta^n}{n!}, \quad (3.2)$$

donde  $P(n)$  es la fracción de área descubierta del nivel  $n$  y  $\theta$  es el recubrimiento total. Cuando éste vale 0.8 MC se obtiene una población de 0.55 MC en el primer nivel, 0.19 MC en el segundo, 0.05 MC en el tercero etc. Una distribución de este tipo es incompatible con el resultado experimental que muestran las imágenes de túnel.

## Estructura

Los resultados del ajuste dinámico de las intensidades LEED de la película de 0.8 MC de Cu se muestran en la tabla 3.2. En ella se exponen los parámetros característicos del modelo que proporciona el mejor ajuste a los datos experimentales.



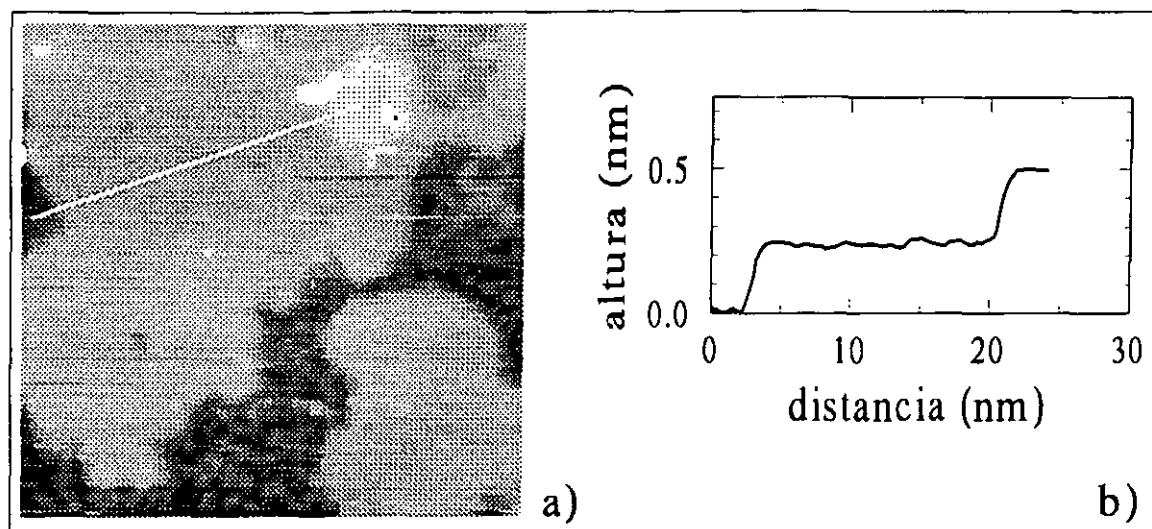


Figura 3.8: a) Imagen topográfica de STM de una superficie de Co(0001) sobre la que se han depositado 0.8 MC de Cu. El tamaño de la imagen es de  $350\text{\AA} \times 350\text{\AA}$ . El perfil b) a lo largo de la línea dibujada sobre la imagen pasa por una isla de Cu de altura monoatómica y por una isla más pequeña nucleada sobre la anterior. Ambas islas son de altura monoatómica.

Dicho modelo consta de dos dominios; parte de la superficie Co(0001) que se encuentra limpia y la que está cubierta por una monocapa de Cu. La combinación viene sugerida por imágenes de STM como las mostradas en las figuras 3.7 y 3.8. Con el fin de mantener lo más pequeño posible el número de parámetros ajustados, se fijaron en el modelo las distancias interplanares del cobalto descubierta en los valores obtenidos del ajuste de la superficie limpia 3.2. Se procedió a la variación de la fracción de superficie ocupada por cada dominio y, en el dominio cubierto por Cu, de las primeras tres distancias interplanares (las más profundas se fijaron en el valor de cobalto volumico), del parámetro de red lateral y de la temperatura de Debye de la superficie. Se consideraron modelos en los que el cobre ocupa únicamente uno de los sitios de adsorción (FCC o HCP) de la superficie Co(0001), así como otros con coexistencia de ambos. También se simulaban aleaciones en la capa superficial y posibles cambios en la secuencia de apilamiento del sustrato. Por supuesto, sólo se consideraron combinaciones de dominios que reproducen la simetría de orden 6 observada en el patrón de difracción.

El modelo de mejor ajuste corresponde a un 80% de la superficie cubierta con una monocapa de Cu *cuyo sitio de adsorción es exclusivamente FCC*. Las dos terminaciones atómicas distintas presentes en las terrazas HCP (...ABAB y ...ABA) inducen la existencia de dos dominios en la capa de Cu (...ABABc) y (...ABAc) que son maclas

recíprocas. La presencia de capas de cobre apiladas según una secuencia HCP puede ser excluida con unos límites de error del 15%. No se induce ningún cambio en la secuencia de apilamiento del sustrato debajo del cobre (tal modelo lleva el factor  $R_p$  hasta 0.29 y además proporciona distancias interplanares no realistas). El parámetro de red lateral es igual al del Co volumínico, mientras que la primera distancia interplanar es muy similar a la distancia interplanar del volumen de Cu(111) (2.09Å). Es de destacar que en la superficie de este cristal se obtiene una pequeña contracción de la primera distancia interplanar (2.07Å) que no está presente en el caso de la monocapa de Cu sobre Co(0001), lo que puede ser interpretado como una ligera expansión del Cu en respuesta al menor parámetro de red lateral por crecer pseudomórficamente sobre el cobalto. Las curvas I-V calculadas para este modelo se muestran con trazos punteados en las figuras 3.5 y 3.6.

Extensión (%)	$d_{12}(\text{\AA})$	$d_{23}(\text{\AA})$	$d_{34}(\text{\AA})$	$a_p(\text{\AA})$	$\Theta_s(K)$
$80 \pm 10$	$2.10 \pm 0.02$	$2.00 \pm 0.04$	$2.06 \pm 0.07$	$2.51 \pm 0.03$	$260 \pm 40$
	$\Delta E(eV)$	$R_p$	$var(R_p)$		
	520	0.098	0.03		

Tabla 3.2: Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED de la película de 0.8 MC de Cu sobre Co(0001). El restante 20% de la superficie está ocupado por Co descubierto.

3.4.2 2.7 MC Cu/Co(0001)

Con el aumento de la cantidad de cobre depositado, las curvas de difracción se asemejan cada vez más a las de un cristal limpio de Cu maclado. Se puede ver en el caso de la película de 2.7 MC de Cu cuyas reflexiones (10) y (01) son comparadas con las de la bicapa 2MC Cu/5MC Co/Cu(111) en las figuras 3.5 y 3.6. La determinación estructural de dicha bicapa dio como resultado una secuencia FCC maclada (apartado 2.3.2). En las mencionadas figuras se ve cómo la película de 2.7 MC de Cu presenta en primera aproximación unas curvas I-V muy parecidas a las de la bicapa. Sin embargo, no son completamente idénticas, por lo que se procedió al análisis estructural de dicha película.

El resultado de este análisis es un modelo en el que coexisten dominios formados por tres (70%) y dos (30%) capas de Cu sobre el sustrato Co(0001). En un principio se consideraron variaciones de las primeras cuatro distancias interplanares, pero la sensibilidad a la cuarta es tan limitada que se fijó posteriormente al valor de volumen sin que el ajuste cambiara significativamente. El número de parámetros ajustados está así por debajo de lo permitido por la estimación conservadora A.17. La bondad del ajuste se puede juzgar por el valor del factor de Pendry  $R_p=0.07$  y por la similitud

entre las curvas I-V experimentales y las calculadas para el modelo, como se muestra en las figuras 3.5 y 3.6. En ambos dominios las películas son pseudomórficas, esto es, el parámetro de red lateral coincide con el del sustrato. Las dos primeras distancias interplanares parecen ligeramente expandidas respecto al valor en Cu volúmico, aunque esta conclusión no está en ambos dominios fuera del margen de error. Puede tratarse de la respuesta de la película de cobre a la compresión lateral que sufre debido a la epitaxia sobre Co(0001).

La secuencia de apilamiento del Cu es estrictamente FCC. Éste es el resultado más importante del análisis: *el Cu crece en la estructura FCC sobre Co(0001) desde los primeros estadios, estando presentes las dos orientaciones posibles (maclas) por simetría*. En ningún momento adopta el cobre la estructura HCP del sustrato. También implica este resultado que parte del cobalto en el sustrato por debajo del Cu ha modificado su estructura hacia la FCC. Si no se considera este cambio en la secuencia de apilamiento, el factor  $R_P$  sube hasta 0.2, esto es, sale significativamente de su nivel de varianza  $R_{P,min} + var(R_P) = 0.092$ .

Debido a la similitud entre los factores atómicos de dispersión del Co y del Cu, la distinción entre ambos elementos se hace imposible para capas más profundas que la segunda [Rat97]. Por ello, se puede argumentar en contra del resultado del ajuste, que una subestimación de la cantidad de Cu depositada puede producir unas curvas experimentales muy parecidas a las que nos ocupan. Si la cantidad de Cu presente en la película es mayor que la asumida y éste crece siempre en la estructura FCC, se obtendrían unas curvas de difracción similares a las de un cristal FCC maclado sin la necesidad de introducir un cambio en la secuencia de apilamiento del sustrato. Sin embargo, eso requeriría un error importante en nuestra estimación de los recubrimientos, lo que no parece probable.

En efecto, los parámetros han sido extraídos de un sistema muy relacionado, Cu/Co(111), y muy bien caracterizado, como se expone en el apéndice A.4.2 y han sido verificados en el sistema que nos ocupa, Cu/Co(0001) sección 3.3. De hecho, esta determinación de espesores es consistente con la de películas Cu/Co/Cu empleada en el capítulo 2. Además de las relaciones de Auger de alta energía empleadas en estos cálculos, las correspondientes a las transiciones Auger de baja energía Co<sub>53eV</sub> y Cu<sub>61eV</sub> también apoyan el hecho de que nuestra determinación de recubrimientos no puede estar significativamente subestimada. En la película de 2.7 MC de Cu sobre Co(0001) se midió una relación de picos de baja  $I(\text{Cu}_{61\text{eV}})/I(\text{Co}_{53\text{eV}}) = 1.9$ . Teniendo en cuenta que a esas energías los recorridos libres medios de electrones se encuentran muy cerca del mínimo de la curva universal y valen del orden de 2 MC [Sea79] o incluso menos [Fig95b], las relaciones AES de baja energía no apoyan en absoluto una desviación hacia arriba de la cantidad de Cu depositado.

Tampoco una mayor rugosidad de la película que la asumida en el modelo de cálculo puede explicar los resultados experimentales sin recurrir al cambio de registro

inducido en el sustrato. Además de no estar justificada ni por AES (sección 3.3) ni por STM (apartados 3.4.1 y 3.4.3), una mayor extensión del frente de crecimiento haría aumentar el peso de zonas con *menor* recubrimiento local en el modelo de mejor ajuste, debido a que esas zonas quedarían más al descubierto de lo asumido. Eso haría en nuestro caso aumentar la contribución de la secuencia de apilamiento HCP, pero es lo contrario lo que se observa. Concluimos pues, que la existencia de faltas de apilamiento en el sustrato de Co(0001) inducidas por la película de 2.7 MC de Cu es un resultado establecido. En la tabla 3.3 se muestran los valores de los parámetros en el modelo de mejor ajuste.

2.7 MC Cu / Co(0001)		
	dominios	
	3 MC Cu	2 MC Cu
Fracción (%)	$70 \pm 20$	$30 \pm 20$
$d_{12}(\text{\AA})$	$2.10 \pm 0.02$	$2.09 \pm 0.03$
$d_{23}(\text{\AA})$	$2.14 \pm 0.04$	$2.11 \pm 0.05$
$d_{34}(\text{\AA})$	$2.09 \pm 0.07$	$2.09 \pm 0.09$
$a_p(\text{\AA})$	$2.51 \pm 0.03$	$2.51 \pm 0.03$
$\Theta_S(K)$	$260^{+60}_{-40}$	
$\Delta E(eV)$	500	
$R_P$	0.07	
$var(R_P)$	0.022	

Tabla 3.3: Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED para la película de 2.7 MC de Cu sobre Co(0001)

### 3.4.3 1.25 MC Cu/Co(0001)

A la vista de la falta de apilamiento introducida por el Cu en el sustrato de cobalto en la película de 2.7 MC y su ausencia en el rango submonocapa (0.8 MC), es interesante estudiar el caso de un recubrimiento intermedio. En la figura 3.9 se muestra una imagen STM característica de la superficie de Co(0001) recubierta por 1.25 MC de cobre. Se pueden ver unos puntos blancos en la imagen que ocupan alrededor del 5% de una monocapa y son debidos probablemente a Cu nucleado en defectos o contaminación residual. Además de su pequeña extensión en la superficie (menor que las barras de error en cualquiera de las fracciones de superficie ocupada por dominios distintos obtenidos por LEED), estos defectos no parecen influir en el crecimiento del Cu de forma significativa, pues no se ven diferencias en la imagen entre zonas próximas o lejanas a ellos. Las islas de Cu ocupan el 90% de la superficie.

Sus bordes redondeados no siguen las direcciones de los escalones originales de la superficie visibles en el sustrato limpio (figura 3.1) y en recubrimientos inferiores a una monocapa (figura 3.7). De hecho, no es posible reconocerlos en la imagen, lo que es un caso poco habitual en el crecimiento de metales para recubrimientos del orden de 1 MC. La población del segundo nivel es del 30%. De nuevo, esta ocupación de niveles está en contradicción con la predicha por la distribución de Poisson (ecuación 3.2) para un recubrimiento total de 1.25 MC: 0.71 MC en el primer nivel, 0.36 MC en el segundo, 0.14 MC en el tercero, 0.05 MC en el cuarto... La estadística que se obtiene de imágenes como la mostrada en la figura 3.9 demuestra que, si bien el crecimiento no se puede considerar como un ejemplo de capa a capa ideal, pues hay una población considerable del segundo nivel cuando aún no se ha rellenado por completo el primero, sin embargo sí está justificado hablar de un crecimiento aproximadamente de tipo capa a capa, pues la distribución de niveles difiere significativamente de la que se obtiene cuando el transporte de masas entre diferentes niveles se ve apreciablemente dificultado. Esta conclusión está de acuerdo con el resultado del análisis del crecimiento por medio de espectroscopía Auger (sección 3.3). Por otra parte, la distribución de niveles observada en las imágenes de túnel nos proporciona un punto de partida muy importante para el análisis cuantitativo de las intensidades LEED, pues facilita una primera información sobre el número y tipo de dominios que puede contener el modelo, e incluso cuantitativamente sobre su extensión aproximada en la superficie.

En el ajuste de las intensidades de LEED se permitió la presencia de dominios de una y dos capas de Cu además de zonas de sustrato descubierto. Se variaron las primeras tres distancias interplanares de cada dominio así como su secuencia de apilamiento (FCC o HCP), excepto en el dominio correspondiente al sustrato limpio para el que se utilizaron los valores obtenidos en la sección 3.2. Puesto que tanto para un recubrimiento inferior (0.8 MC) como para otro superior (2.7 MC) el crecimiento resultó ser pseudomórfico, se asumió el parámetro de red lateral de Co(0001),  $a_p = 2.51 \text{ \AA}$ , para todos los dominios en la película. Esto implica la variación de un total de 8 parámetros estructurales incluyendo las proporciones relativas de cada dominio, un número aceptable de acuerdo a la discusión del apéndice A.2.2. Por otra parte, la información independiente aportada por las imágenes de STM acerca de la extensión de los dominios permite contrastar los resultados del ajuste estructural.

El modelo de mejor ajuste se obtiene para los parámetros que se muestran en la tabla 3.4 y consta de la siguiente combinación de dominios: el 85% de la superficie muestra al menos 4 MC con una secuencia de apilamiento FCC. Consta de un 40% de superficie cubierta con dos capas de Cu y un 45% cubierta con una sola capa. La distribución está de acuerdo con la observada por STM dentro del margen de error. Las zonas de sustrato descubierto ocupan un 15%. Todo ello da un recubrimiento global de 1.3 MC, de acuerdo con la estimación por AES. La secuencia de apilamiento del cobre es exclusivamente FCC en ambos dominios, por lo tanto, el modelo requiere una falta

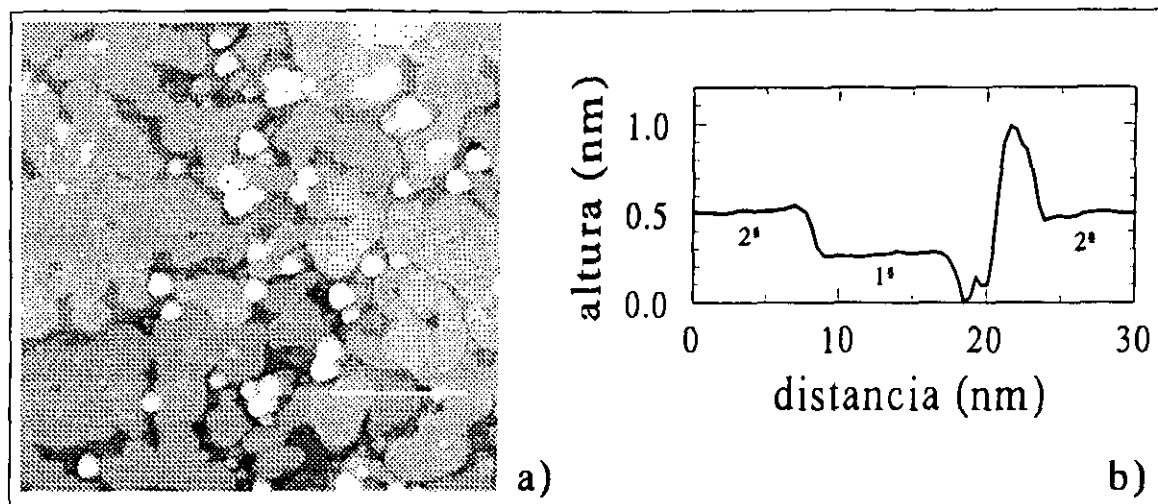


Figura 3.9: a) Imagen topográfica de STM de una superficie de Co(0001) sobre la que se han depositado 1.25 MC de Cu. El tamaño de la imagen es de  $1000\text{\AA} \times 1000\text{\AA}$ . El perfil b) a lo largo de la línea dibujada sobre la imagen comienza y termina en islas de la segunda capa de Cu y en la parte central pasa por una zona de recubrimiento local de 1 MC de Cu, por el sustrato y por una isla de Cu probablemente nucleada en torno a un defecto.

de apilamiento inducida en el cobalto bajo el cobre. La bondad del ajuste se puede estimar por medio del factor de Pendry promediado sobre todas las reflexiones medidas  $R_P = 0.08$  y por observación de la similitud entre las curvas experimentales y teóricas en las figuras 3.5 y 3.6. Hay que resaltar que fueron considerados específicamente otros modelos. Por ejemplo, si se introduce en el modelo una falta de apilamiento también debajo de los dominios con doble capa de Cu, el factor R solamente asciende a  $R_P = 0.106$ . Aunque este dominio hace aparecer algunas distancias interplanares no satisfactorias, no se puede descartar dentro del nivel de significación estadística permitido por la varianza de  $R_P$ . Sin embargo, si se impone una falta de apilamiento sólo debajo del dominio con dos capas de Cu, el ajuste empeora significativamente ( $R_P = 0.194$ ), por lo que puede ser descartado. Por otra parte, si no se considera en absoluto la presencia de faltas de apilamiento se tiene  $R_P = 0.133$ . Este valor se encuentra fuera del margen de error permitido por la varianza de  $R_P$ , si bien es cierto que éste es aún bastante pequeño. Sin embargo, el modelo que lo produce es incompatible con la distribución de niveles observada con STM, además de presentar distancias interplanares no realistas. Debido a la información aportada por otra técnica independiente como la microscopía túnel, se puede aceptar el modelo presentado en la tabla 3.4 como bueno. Por otra parte, hemos visto en la sección 3.4.2 que la existencia

1.25 MC Cu / Co(0001)		
	dominios	
	2 MC Cu FCC	1 MC Cu FCC
	(no f.a. en sust.)	(f.a. en sust.)
Fracción (%)	40 ± 20	45 ± 20
d <sub>12</sub> (Å)	2.09 ± 0.02	2.09 ± 0.02
d <sub>23</sub> (Å)	2.14 ± 0.04	2.05 ± 0.05
d <sub>34</sub> (Å)	2.02 ± 0.07	2.03 ± 0.08
a <sub>p</sub> (Å)	2.51 (no var.)	2.51 (no var.)
Θ <sub>S</sub> (K)	240 <sup>+60</sup> <sub>-20</sub>	
ΔE(eV)	510	
R <sub>P</sub>	0.084	
var(R <sub>P</sub> )	0.026	

Tabla 3.4: Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED para la película de 1.25 MC de Cu sobre Co(0001). La fracción de superficie restante está cubierta por Co(0001) limpio. La abreviatura f.a. significa falta de apilamiento.

de las faltas de apilamiento en el sustrato está establecida para un recubrimiento superior (2.7 MC), mientras que no está presente para recubrimientos inferiores a 1 MC (0.8 MC). Por lo tanto, debe existir un rango de recubrimientos críticos en el que el desarrollo de las faltas de apilamiento se produce. Los resultados aquí presentados parecen indicar que esto tiene lugar durante el proceso de completado de la primera monocapa de cobre.

3.5 Discusión

Los resultados del análisis morfológico en el sistema Cu/Co(0001) muestran que el crecimiento tiene lugar de una forma aproximadamente capa a capa durante las primeras 4 MC. La evidencia proviene, por una parte de la evolución de las señales Auger del sustrato y el depósito como función de la cantidad de Cu evaporada sobre la superficie y, por otra, de la distribución de niveles expuestos observada en las imágenes de STM tanto en un recubrimiento inferior (0.8 MC) como en otro superior (1.25 MC) a una monocapa. En ambos casos, la distribución medida se desvía significativamente de la esperada (Poisson) cuando la difusión entre las distintas capas de la película se ve completamente impedida. En las imágenes se ve además la formación de islas en las terrazas, con lo que el crecimiento por propagación de escalones no puede ser el mecanismo predominante. Por el contrario, el modo se aproxima más al tipo capa a capa, si bien no se puede considerar como un caso ideal, pues hay una apreciable

población del segundo nivel cuando el primero no está aún relleno por completo.

En las imágenes de STM se ve que el crecimiento, en los primeros estadios, se produce por nucleación de islas de Cu de una monocapa de altura en las terrazas del sustrato. No se observa una nucleación preferente a lo largo de los escalones. El análisis estructural de películas de espesores submonocapa muestra que los átomos de Cu se asientan exclusivamente sobre el sitio de adsorción FCC de la superficie Co(0001): de los dos lugares de máxima coordinación y simetría ternaria, aquél que no se encuentra sobre la vertical del átomo situado en la segunda capa del sustrato. Además, el crecimiento es pseudomórfico al menos hasta las 3 MC de recubrimiento local, esto es, el Cu adopta el parámetro de red lateral del cobalto y crece, por tanto, bajo *compresión lateral*. Es posible que ésta sea la causa del modo de crecimiento aproximadamente capa a capa a diferencia de lo que sucede en la homoepitaxia sobre Cu(111), que se trata en el apartado 4.5.1. Recientemente se ha propuesto la tensión compresiva en el sistema Ag/Pt(111) como explicación del crecimiento capa a capa observado por STM en las primeras etapas del crecimiento [Rod97]. A recubrimientos mayores, el crecimiento es tridimensional por la misma razón que en la homoepitaxia sobre Ag(111): la presencia de una barrera Ehrlich-Schwoebel en los escalones que dificulta el transporte de masas entre los distintos niveles. Por lo tanto, las alturas de las barreras que controlan los procesos de difusión superficial pueden depender muy críticamente de las deformaciones a que estén sometidas las películas. En este sentido, es posible que la transición observada en las señales Auger e interpretada como un cambio en el modo de crecimiento a partir de un recubrimiento de 4 MC, esté relacionada con el fin del crecimiento pseudomórfico. En ese momento, la película de Cu relajaría su parámetro de red lateral al de Cu volúmico mediante la introducción de dislocaciones de desajuste y disminuirían las tensiones elásticas acumuladas, lo que puede producir el final del crecimiento aproximadamente bidimensional, de acuerdo al modelo propuesto [Rod97]. En ausencia de datos estructurales para películas de mayor recubrimiento, esta relación queda en el terreno de la especulación.

Por encima de la primera MC de Cu depositada sobre el sustrato, el crecimiento procede en todo momento en la estructura FCC. Debido a las dos terminaciones localmente inequivalentes en un cristal HCP, se produce la contribución al 50% de las dos maclas de la estructura FCC rotadas entre sí 180°, lo que explica la simetría de orden 6 observada en el patrón de difracción. Es de destacar que para ningún valor del recubrimiento se observa que el sustrato HCP imponga su secuencia de apilamiento al Cu que crece sobre él.

De los análisis estructurales se deduce la presencia de una falta de apilamiento inducida por la película de Cu en el sustrato cuando el recubrimiento excede 1 MC. Esto está de acuerdo con los resultados presentados en el capítulo 2, donde una película de 2 MC de Cu induce un cambio en la secuencia de apilamiento de la película de Co HCP sobre la que se deposita. También es consistente con la observación del



cambio de estructura de películas de Co HCP al aumentar la temperatura y promover así la presencia de Cu en la superficie [Wan97]. Estos autores afirman necesitar una cantidad mínima de 1 MC de Cu en la superficie para observar el cambio de la película de Co hacia una estructura FCC maclada, lo que está en excelente acuerdo con el resultado aquí presentado. Por lo tanto, la introducción de faltas de apilamiento en el sustrato parece ser una característica general del crecimiento de Cu sobre Co HCP.

La necesidad de un recubrimiento mínimo de 1 MC de Cu sugiere que la transición estructural puede estar relacionada con fenómenos que suceden cerca de los escalones. No se observa en imágenes de STM una decoración preferente de los bordes inferiores, como sucede por ejemplo, en el crecimiento de Co en Cu(111) [Fig95a]. Esto puede ser debido a que una coordinación máxima en el borde del escalón obligaría al Cu a ocupar un sitio de adsorción HCP, lo que no parece hacer espontáneamente, a juzgar por la ausencia de este tipo de dominios en la película de 0.8 MC. Sin embargo, cuando el recubrimiento se aproxima a 1 MC, los átomos de Cu se ven forzados a ocupar posiciones cerca del escalón. El resultado de nuestro análisis sugiere que el cobalto en la terraza superior puede cambiar su registro con las capas inferiores y adoptar la secuencia FCC para así adquirir máxima coordinación con el cobre de la terraza inferior. Como consecuencia de este proceso y como los desplazamientos atómicos necesarios no serán homogéneos a lo largo de los escalones debido a la presencia de "kinks", a la distribución aleatoria de islas de Cu y a otros defectos, la estructura de escalones de la superficie original no es reproducida por la película que va creciendo y no puede ser reconocida en imágenes como la mostrada en la figura 3.9.

La cantidad de material en el sustrato con estructura FCC parece aumentar con el recubrimiento de Cu hasta el mayor de los estudiados aquí (2.7 MC). Por encima, la limitada longitud de penetración de los electrones de LEED impide determinar con precisión la estructura del sustrato de Co. Por lo tanto, los datos presentados permiten establecer que al menos una monocapa del sustrato cambia su registro y se ordena localmente según la secuencia FCC.

Al igual que en el caso de las bicapas epitáxicas analizadas en el capítulo 2, el efecto se puede entender teniendo en cuenta el pequeño coste energético de una falta de apilamiento en Co ( $20 \text{ erg/cm}^2$  [Nab67]) y el comportamiento oscilatorio del potencial químico de una falta de apilamiento como función de la distancia a una intercara con otro metal [Red86] que favorece la aparición de estos defectos cerca de la intercara.

El fenómeno se inscribe igualmente dentro de la reestructuración de sustratos inducida por adsorbatos como el caso de las faltas de apilamiento en Ni(111) promovidas por la deposición de Au [Jac95], por lo que la mayor parte de la discusión presentada en el capítulo 2 es aplicable en este caso también.

Se trata de un ejemplo más que muestra cómo las superficies de los sustratos, en general, no se comportan como soportes inertes sobre los que tienen lugar los procesos de adsorción o crecimiento que se quieren estudiar, sino que, por el contrario, participan

activamente en ellos y con frecuencia, sufren modificaciones que no es posible ignorar y que es preciso caracterizar con precisión si se pretenden entender dichos fenómenos.

### 3.6 Conclusiones

- Se ha realizado una caracterización estructural de la superficie Co(0001) por medio de LEED cuantitativo y STM de mucha mayor precisión que lo que hasta el momento se había publicado en la literatura. Esta superficie presenta una relajación en la última capa de  $\Delta d_{12}/d_b = -3 \pm 1\%$  con indicios de un comportamiento oscilatorio en capas más profundas. Las imágenes de túnel muestran terrazas de cientos de Angstroms de anchura separadas por escalones mono- y multiatómicos.
- Se ha analizado la estructura y morfología del crecimiento de las cuatro primeras monocapas de Cu sobre Co(0001). Se encuentra que éste es aproximadamente capa a capa dentro de la sensibilidad de AES, resultado también confirmado por las imágenes de STM. El crecimiento es pseudomórfico hasta al menos la tercera capa, esto es, el Cu acomoda su parámetro de red lateral al de Co(0001).
- Las imágenes de STM indican que el crecimiento de Cu sobre Co(0001) se produce por nucleación de islas de altura monoatómica en las terrazas del sustrato. Al contrario que en el sistema inverso, Co/Cu(111), no se da una decoración preferente de los escalones.
- El cobre depositado no sigue en ningún momento la secuencia de apilamiento HCP del sustrato, sino que ocupa exclusivamente el sitio de adsorción FCC y crece en la estructura FCC desde los primeros estadios de la nucleación. Debido a las dos terminaciones localmente inequivalentes de la HCP, se desarrollan por igual las dos maclas de la estructura FCC que explican la simetría de orden 6 observada en el patrón de difracción durante todas las etapas del crecimiento.
- Para recubrimientos superiores a 1 MC, el cobre depositado induce una falta de apilamiento en parte de la primera capa del cristal de cobalto, que se extiende a todo el sustrato para recubrimientos de Cu mayores que 2 monocapas.

# Bibliografía

- [Arg89] C. ARGILE and G.E. RHEAD "Adsorbed layer and thin film growth modes monitored by Auger electron spectroscopy". *Surf. Sci. Rep.*, **10**, pp. 277-356 (1989).
- [Ber76] G.L.P. BERNING. "LEED studies on the (0001) surface of cobalt". *Surf. Sci.*, **61**, pp. 673-677 (1976).
- [Ber81] G.L.P. BERNING, G.P. ALLDREDGE and P.E. VILJOEN. "LEED intensity calculations for Co(0001)". *Surf. Sci.*, **104**, pp. L225-L228 (1981).
- [Coh89] P.I. COHEN, G.S. PETRICH, P.R. PUKITE, G.J. WHALEY and A.S. ARROTT. "Birth-death models of epitaxy; I. Diffraction oscillations from low index surfaces". *Surf. Sci.*, **216**, pp. 222-248 (1989).
- [Fig93] J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, C. OCAL and R. MIRANDA. "Scanning-tunneling-microscopy study of the growth of cobalt on Cu(111)". *Phys. Rev. B*, **47** (19), pp. 13043-13046 (1993).
- [Fig94a] J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, C. OCAL and R. MIRANDA. "Surface etching and enhanced diffusion during the early stages of the growth of Co/Cu(111)". *Surf. Sci.*, **307-309**, pp. 538-543 (1994).
- [Fig95a] J. de la FIGUERA, M.A. HUERTA-GARNICA, J.E. PRIETO, C. OCAL and R. MIRANDA. "Fabrication of magnetic quantum wires by step-flow growth of cobalt on copper surfaces". *Appl. Phys. Lett.*, **66** (8), pp. 1006-1008 (1995).
- [Fig95b] JUAN de la FIGUERA BAYÓN. **Crecimiento de Co en Cu(111): morfología, estructura y dinámica en películas delgadas**. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1995.
- [Gal97] S. GALLEG0, C. OCAL and F. SORIA. "Surface and bulk reconstruction of Pt(111) 1x1". *Surf. Sci.*, **377-379**, pp. 18-22 (1997).
- [Jac95] J. JACOBSEN, L. PLETH NIELSEN, F. BESENBACHER, I. STENSGAARD, E. LÆGSGAARD, T. RASMUSSEN, K.W. JACOBSEN and J.K. NØRSKOV. "Atomic-scale determination of misfit dislocation loops at metal-metal interfaces". *Phys. Rev. Lett.*, **75** (3), pp. 489-492 (1995).

- [Lee78] B.W. LEE, R. ALSENZ, A. IGNATIEV and M.A. van HOVE. "Surface structures of the two allotropic phases of cobalt". *Phys. Rev. B*, **17** (4), pp. 1510–1520 (1978).
- [Mül95b] S. MÜLLER, A. KINNE, M. KOTTCKE, R. METZLER, P. BAYER, L. HAMMER and K. HEINZ. "In-plane lattice reconstruction of Cu(100)". *Phys. Rev. Lett.*, **75** (15), pp. 2859–2862 (1995).
- [Nab67] F.R.N. NABARRO. **Theory of Crystal Dislocations**. Oxford University Press, 1967.
- [Pri98] J.E. PRIETO, Ch. RATH, S. MÜLLER, R. MIRANDA and K. HEINZ. "A structural analysis of the Co(0001) surface and the early stages of the epitaxial growth of Cu on it". *Surf. Sci.*, **401** pp. 248–260 (1998).
- [Rat97] Ch. RATH, J.E. PRIETO, S. MÜLLER, R. MIRANDA and K. HEINZ. "Hcp-to-fcc stacking switch in thin cobalt films induced by Cu capping". *Phys. Rev. B*, **55** (16), pp. 10791–10799 (1997).
- [Red86] ANDREW C. REDFIELD and ANDREW M. ZANGWILL. "Stacking sequences in close-packed metallic superlattices". *Phys. Rev. B*, **34** (2), pp. 1378–1380 (1986).
- [Rod97] HOLGER RÖDER, KARSTEN BROMANN, HARALD BRUNE and KLAUS KERN. "Strain mediated two-dimensional growth kinetics in metal heteroepitaxy: Ag/Pt(111)". *Surf. Sci.*, **376**, pp. 13–31 (1997).
- [Sea79] M.P. SEAH and W.A. DENCH. "Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids". *Surf. and Interf. Analysis*, **1** (1), pp. 2–11 (1979).
- [Wan97] Y. WANG, X.W. LI, J.F. JIA, H. JI, Y. YANG, H. GUL BAHAR, S.C. WU and R.G. ZHAO. "Effect of convergence of Cu cap on the structure of Co/Cu(111) film". *Surf. Sci.*, **375**, pp. 226–234 (1997).

## Capítulo 4

# Pb: un surfactante en el sistema {Co,Cu}/Cu(111)

---

*In order to grow useful crystals it is very often necessary to make minor additions to the growth solution in order to influence the growth in some desirable way.*

“The Growth of Crystals From Solution”, N. Cabrera and D.A. Vermilyea, edited by R.H. Doremus, B.W. Roberts and D. Turnbull (Wiley, New York, 1958) p.393.

---

### 4.1 Introducción

El objetivo del presente capítulo es el estudio de la influencia de la preadsorción de Pb sobre el posterior crecimiento epitáxico de películas de Co y bicapas Cu/Co sobre la superficie Cu(111), tal como fue anunciado en el capítulo 1.

Se han publicado recientemente dos estudios acerca de la mejora de las propiedades magnéticas de heteroestructuras Co/Cu(111) cuando se fabrican con la ayuda de Pb como surfactante. Así, Camarero *et al.* han comunicado una extensión del rango de espesores de Co que presentan anisotropía magnética perpendicular (PMA) y la consecución de un acoplamiento AF completo entre las películas de Co a través del espaciador de Cu [Cam96]. Por otra parte, Egelhoff *et al.* han encontrado asimismo una reducción en un factor 10 del acoplo FM entre las capas de Co sin pérdida de GMR, esta vez en “válvulas de espín” Co/Cu crecidas por “sputtering” sobre sustratos aislantes [Ege96].

En el terreno estructural, se ha observado la inducción por parte del Pb del crecimiento de Co en el modo capa a capa sobre Cu(111) [Cam96] y, previamente, la eliminación del maclado en una bicapa Cu/Co/Cu(111) [Cam94]. Sin embargo, faltaba por realizar una caracterización exhaustiva estructural y morfológica del sistema que ayudara a entender tanto el origen de las mejoras en las propiedades magnéticas como el mecanismo microscópico por el que actúa el surfactante, un tema que está actualmente bajo debate en el área de la Física de Superficies.

El presente capítulo comienza con un estudio del sistema de adsorción Pb/Cu(111) (sección 4.2), para pasar después a la caracterización estructural y morfológica del crecimiento epitáxico de películas de Co y bicapas Cu/Co sobre la superficie Cu(111) precubierta de Pb (secciones 4.3 y 4.4, respectivamente). Posteriormente, en 4.5 se estudia la influencia del Pb sobre la morfología del crecimiento homoepitáxico Cu/Cu(111), considerado como sistema modelo para el crecimiento heteroepitáxico. El capítulo concluye con la discusión de los resultados obtenidos y la exposición de las conclusiones.

## Procedimiento experimental

La superficie Cu(111) fue limpiada y ordenada por medio de ciclos de bombardeo iónico y calentamiento en vacío de acuerdo al procedimiento expuesto en el apéndice A.5.1. El procedimiento es el mismo que se empleó en los experimentos presentados en el capítulo 2. La deposición de películas de Co y Cu se realizó igualmente de la misma manera que en el resto del trabajo, como se relata en el apéndice A.5.2. Los ritmos empleados fueron del orden de 1 MC/min y el sustrato fue mantenido a temperatura ambiente durante las evaporaciones.

Las deposiciones de Pb fueron realizadas por medio de un evaporador por calentamiento resistivo fabricado en el laboratorio para este trabajo (ver apéndice A.5.2). Se emplearon ritmos de evaporación del orden de  $\frac{1\text{MC}}{30\text{min}}$ , más lentos que para las películas de Co y Cu. Tras la deposición de las películas de Pb sobre el sustrato a temperatura ambiente, éste fue sometido a un calentamiento breve hasta unos 150°C con el fin de favorecer el ordenamiento superficial. En el presente trabajo se define 1 monocapa de Pb como la cantidad de átomos por unidad de superficie que contiene la estructura compacta (4×4)Pb/Cu(111). En ella, el Pb tiene un parámetro de red lateral  $a_{\text{Pb}} = \frac{3}{4}a_{\text{Cu}}$  (ver más adelante). Esto corresponde a  $1.0 \times 10^{15} \text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$ , o, lo que es lo mismo, un factor  $(\frac{3}{4})^2$  multiplicado por la densidad atómica en Cu(111),  $1.8 \times 10^{15} \text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Al igual que en el resto del trabajo, la limpieza del sustrato y de las películas crecidas fue controlada por medio de espectroscopía Auger y el grado de ordenamiento con LEED y microscopía túnel. Éstas fueron las técnicas de análisis superficial empleadas para los estudios estructurales y morfológicos que a continuación se relatan.

## 4.2 Pb/Cu(111)

La actividad surfactante del plomo en la superficie Cu(111) debe estar determinada por una combinación de propiedades estructurales y electrónicas. Habida cuenta de la estrecha relación entre éstas, es de esperar que una caracterización estructural detallada y cuantitativa del sistema Pb/Cu(111) proporcione información sobre dicha actividad en el crecimiento epitáxico y sobre el mecanismo atómico por el que actúa el surfactante. De ella se ocupa la presente sección.

El sistema Pb-Cu(111) está caracterizado por los siguientes parámetros:

- son dos elementos inmiscibles entre sí, de acuerdo al diagrama de fases de volumen [Han58]
- sus energías libres de superficie son muy distintas:  $\gamma_{Pb(111)} = 0.5 \frac{J}{m^2}$  [Man91];  $\gamma_{Cu(111)} = 1.96 \frac{J}{m^2}$  [Skr92]
- ambos elementos cristalizan en la estructura FCC con parámetros de red muy distintos:  $a_{Pb} = 4.95 \text{ \AA}$ ;  $a_{Cu} = 3.61 \text{ \AA}$ .

De acuerdo con estos datos, no cabe esperar *a priori* un crecimiento *pseudomórfico* de Pb sobre Cu(111), dada la diferencia de sus parámetros de red (el del Pb es alrededor de un 37% más grande). Sin embargo, se predice un recubrimiento *homogéneo* de la superficie Cu(111) por el plomo. En efecto, el balance de energías

$$\gamma_{Pb(111)} + \gamma_{Pb/Cu(111)} < \gamma_{Cu(111)} \quad (4.1)$$

favorece el recubrimiento de la superficie Cu(111) por al menos una MC plana de Pb. La energía interfacial  $\gamma_{Pb/Cu(111)}$  se estima en aproximadamente  $0.3 \frac{J}{m^2}$  por cálculos de "teoría de medio efectivo" (EMT) [Nag95], esto es, menor que las energías de superficie de los dos elementos y que su diferencia. El balance energético 4.1 no dice nada acerca de recubrimientos superiores a 1 MC; el crecimiento puede proceder capa a capa o bien de forma tridimensional. Tampoco se espera la formación de aleaciones de acuerdo al comportamiento de mezclas volúmicas Pb-Cu.

Desde hace varios años es conocido que, a partir de un recubrimiento aproximado de 0.4 MC de Pb en la superficie Cu(111), sobre el patrón de difracción (1×1) de ésta aparecen nuevas reflexiones que forman una superestructura con simetría (4×4), lo que ha sido interpretado como la formación de una monocapa de Pb empaquetada hexagonalmente sobre el sustrato [Hnr72]. El parámetro de red  $a_p^{Pb}$  de esta capa sería  $\frac{4}{3}a_p^{Cu}$ , habida cuenta que  $a^{Pb}/a^{Cu} = 1.37$  está próximo a  $\frac{4}{3}$ . La formación de la monocapa plana minimiza la energía de acuerdo al criterio termodinámico (ec. 4.1) y lleva a una red de coincidencia con un período espacial igual a la extensión de tres átomos de Pb o cuatro de Cu, lo que explica la periodicidad (4×4) sobre el patrón

LEED de Cu(111). Sobre el modo de crecimiento de Pb por encima de la primera monocapa existe una controversia en la literatura [Bar79, Oca84].

Sin embargo, hay trabajos que indican que el sistema de adsorción Pb/Cu(111) no es tan simple como la imagen anterior pudiera sugerir. Un estudio por STM muestra cómo en el primer estadio de la adsorción, algunos átomos de Pb se incorporan al sustrato preferentemente cerca de los escalones y, en menor medida, en el centro de las terrazas, mientras la mayor parte se encuentra formando un gas bidimensional sobre la superficie [Nag94]. El estado estable termodinámicamente es una *aleación superficial* para recubrimientos inferiores a 0.4 MC [Nag94, deB96], como muestran las imágenes de túnel tras calentar la superficie a 500 K (figura 4.1a). El aumento de temperatura proporciona la energía de activación necesaria para que los adátomos del gas bidimensional de Pb se incrusten en la primera capa del sustrato, ocupando posiciones sustitucionales.

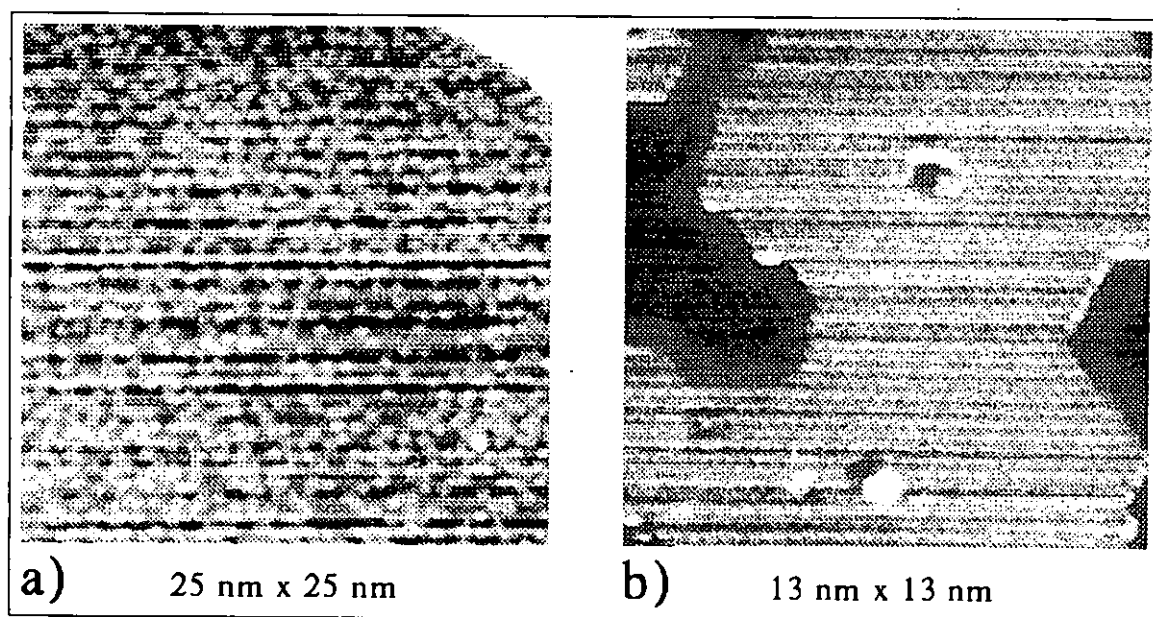


Figura 4.1: Imágenes de túnel correspondientes a dos estadios de adsorción de Pb sobre Cu(111). a) Fase de aleación superficial. Se ven los átomos de Pb incrustados en la primera capa de Cu del sustrato. El recubrimiento de Pb es de 0.2 MC y la superficie ha sido calentada a 500 K para alcanzar el estado termodinámicamente estable. b) Fase con diagrama LEED  $(4 \times 4)$  a un recubrimiento de 1 MC. Se aprecia la corrugación debida a la capa hexagonal densamente empaquetada de átomos de Pb con una modulación superpuesta (patrón de “moiré”) con una periodicidad de tres átomos de Pb.

Para recubrimientos superiores a 0.4 MC, la superficie se desalea y los átomos de



Pb comienzan a formar una capa con estructura hexagonal compacta [Nag94, deB96]. Coexisten ambas fases en una transición de fase de primer orden [deB96] hasta que el recubrimiento alcanza 1 MC. Esta fase hexagonal es la que produce el patrón de difracción con simetría  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  respecto al sustrato limpio [Nag94]. Puesto que sobre un espacio igual a cuatro veces la distancia a próximos vecinos en Cu(111) se acomodan tres átomos de Pb, es de esperar la formación de una *red de coincidencia* con un período de *tres* distancias interatómicas de Pb. Efectivamente se observa este efecto como una modulación o patrón de “moiré” en las imágenes de la capa de Pb con resolución atómica como la de la figura 4.1b.

En realidad, la estructura denominada  $(4 \times 4)$  es ligeramente inconmensurada para recubrimientos menores que 1 MC, como muestran análisis de gran resolución de los perfiles LEED [Mue97]. En esas condiciones, la capa de Pb tiene un parámetro de red lateral mayor que el correspondiente al Pb volúmico, mientras que al completarse la MC, éste cae bruscamente hasta  $\frac{4}{3}$  del parámetro lateral de Cu(111). A diferencia del mencionado trabajo [Mue97], estudios recientes por SXRD [Cam] muestran que la estructura se transforma en conmensurada al alcanzar el recubrimiento de 1 MC.

#### 4.2.1 Primeros estadios del crecimiento de Pb sobre Cu(111)

##### Espectroscopía Auger

Con el fin de determinar el modo de crecimiento de Pb sobre Cu(111) y de estimar los recubrimientos de Pb, se procedió a la medida de las señales Auger de ambos elementos en función de la cantidad de Pb depositada. Se eligieron las transiciones de baja energía  $Pb_{94eV}$  y  $Cu_{61eV}$  para maximizar la señal procedente de la región superficial. En la figura 4.2 se representa la evolución de la amplitud pico a pico de las mencionadas transiciones en función del tiempo de evaporación de Pb. El eje de abscisas es, por tanto, proporcional a la cantidad de material depositado. Las amplitudes están normalizadas al valor inicial de la transición  $Cu_{61eV}$ .

Se observa en la figura 4.2 cómo, al comienzo de la deposición, existe una dependencia *lineal* de ambas señales con el tiempo de evaporación. Es decir, tanto la atenuación de la señal del sustrato como el aumento de la del adsorbato proceden de forma proporcional al tiempo. Este comportamiento se explica por la incorporación de Pb a la superficie Cu(111), primeramente al gas bidimensional de adátomos y, a partir de 0.2 MC, a la estructura  $(4 \times 4)$ , de acuerdo a la interpretación de Nagl *et al.* En este experimento de deposición a temperatura ambiente, la fracción de átomos de Pb aleados en la primera capa del sustrato es muy pequeña. Por lo tanto, la primera monocapa de Pb cubre homogéneamente la superficie Cu(111) desde el punto de vista de Auger. Esto es lo esperado a partir de la relación entre las energías de superficie e intercara (ec. 4.1).

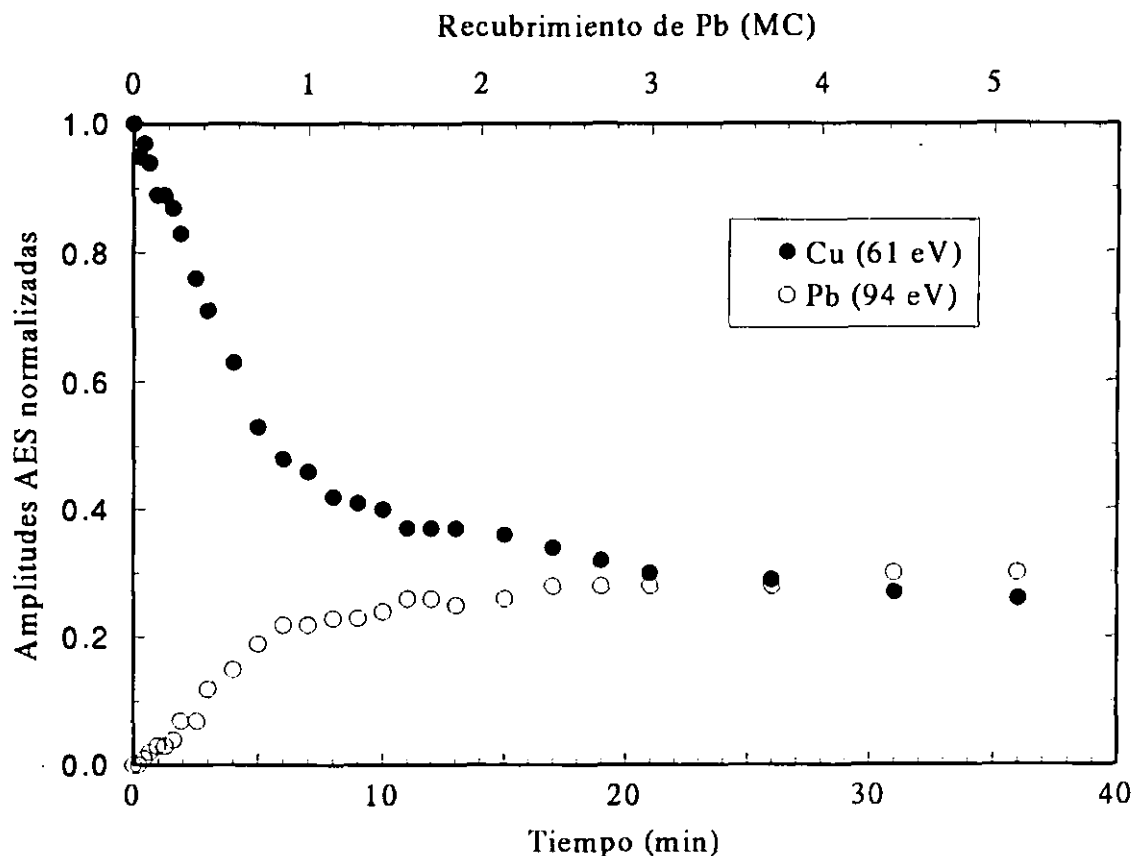


Figura 4.2: Evolución de las señales Auger de baja energía Pb(94 eV) y Cu(61 eV) con el tiempo de evaporación de Pb (eje de abscisas inferior) y la cantidad de Pb depositado (eje superior) sobre Cu(111).

La región lineal de las curvas representadas se extiende hasta un tiempo de evaporación aproximadamente igual a 7 min, lo que determina un recubrimiento igual a 1 MC, como muestra la escala en la parte superior de la figura. Con la deposición pues, de la primera MC de Pb, la señal del sustrato ha decaído hasta cerca de un 40% de su valor inicial. A partir de este factor de atenuación  $\alpha_{61\text{eV}}^{\text{Pb}} = 0.4$ , mediante la relación

$$\alpha_{61\text{eV}}^{\text{Pb}} = \exp\left(-\frac{1}{\lambda_{61\text{eV}}^{\text{Pb}} \cos \theta}\right), \quad (4.2)$$

se puede calcular  $\lambda_{61\text{eV}}^{\text{Pb}}$ , el recorrido libre medio en monocapas de los electrones de 61 eV de energía cinética a través de una MC de Pb. Utilizando  $\cos \theta \approx 0.8$  para un analizador RFA se obtiene  $\lambda_{61\text{eV}}^{\text{Pb}} \approx 1.4$  MC ó 3.4 Å. Se trata de un valor muy razonable teniendo en cuenta que esta energía se encuentra en el rango en el que los recorridos libres medios de electrones en sólidos alcanzan sus valores mínimos y valen entre 1 y 3 MC [Sea79].

Cuando el recubrimiento supera 1 MC, se observa una evolución mucho más suave de las señales AES con el tiempo de evaporación: el decaimiento de la señal del sustrato y el aumento de la del depósito proceden de forma más lenta comparado con sus comportamientos iniciales. Este hecho permite excluir el crecimiento de más capas de Pb planas por encima de la primera. En efecto, la formación de una segunda MC de Pb sobre la primera llevaría, por ejemplo, a una atenuación de la señal de Cu hasta un valor de  $\approx 0.16$  ( $=0.40 \times 0.40$ ). En lugar de esto, la señal Auger  $\text{Cu}_{61\text{eV}}$  decae tan sólo hasta aproximadamente 0.36 por la deposición de la segunda monocapa de Pb. Se observa el mismo fenómeno para recubrimientos superiores, así como el análogo en el crecimiento de la señal de Pb. Por lo tanto, concluimos que sobre la primera monocapa que cubre homogéneamente el sustrato comienza el crecimiento de Pb en un modo fuertemente tridimensional, esto es, se forman islas de múltiples alturas atómicas muy separadas entre sí, que cubren muy ineficazmente a la primera monocapa. Esto explica el lento aumento de la señal AES del Pb y el lento decrecimiento de la del sustrato a partir de ese momento. Este modo de crecimiento (una o varias capas planas seguidas de islas 3D) se denomina en la literatura "Stranski-Krastanov". Se propuso hace algunos años para este mismo sistema, Pb/Cu(111), también sobre la base de medidas de espectroscopía Auger [Oca84]. Sin embargo, existe en la literatura otro trabajo que, utilizando la misma técnica experimental, propone un crecimiento de tipo capa a capa (o "Frank-van der Merwe") a temperatura ambiente [Bar79]. Como se ha expuesto anteriormente, los datos de este trabajo apuntan sin ambigüedad a un crecimiento Stranski-Krastanov. No obstante, con el objeto de contrastar esta conclusión por medio de una técnica independiente, se decidió estudiar el crecimiento de Pb sobre Cu(111) por medio del STM y aprovechar su carácter local para obtener en el espacio real una confirmación del análisis de AES. Los resultados se muestran a continuación.

## STM

La imagen mostrada en la figura 4.3a corresponde a una superficie Cu(111) sobre la que se ha depositado una cantidad de Pb ligeramente superior a 1 MC, de acuerdo al valor del cociente entre las señales Auger de Pb y Cu. Debido a la lenta evolución de las señales Auger por encima de una MC (ver figura 4.2) resulta difícil precisar la cantidad exacta de material evaporado. El diagrama de difracción LEED que ofrece esta superficie muestra la superestructura  $4 \times 4$  perfectamente definida. La imagen en cuestión es de gran escala (3000 Å de lado), por lo que no es posible resolver la estructura atómica en ella. Sin embargo, en imágenes de menor tamaño y mayor amplificación se puede observar en la totalidad de las terrazas la corrugación atómica debida a la capa de Pb asentada sobre la superficie Cu(111), como muestra la imagen 4.3c).

En la imagen principal se observan las terrazas del sustrato, de cientos de Angs-

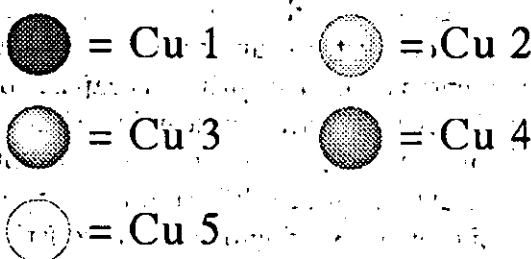
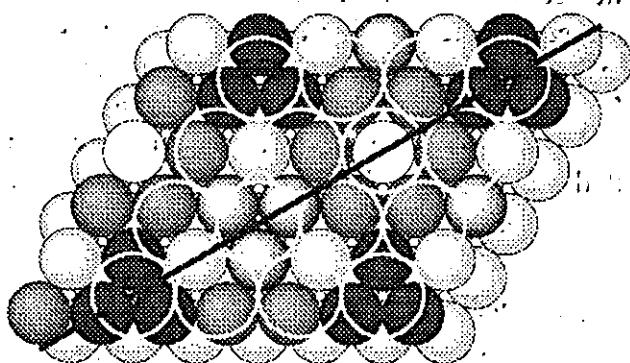
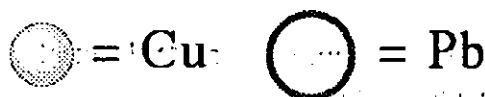
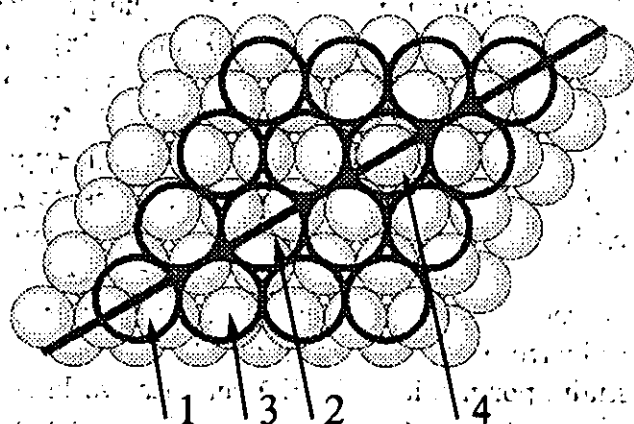


Figura 4.4: Modelo de la superficie  $(4 \times 4)Pb/Cu(111)$  con la celda unidad vista desde arriba.

que por la simetría del cristal se reducen a 9 familias de reflexiones inequivalentes: 5 son de orden entero (10), (01), (11), (20) y (02), mientras que las restantes 4 corresponden a los órdenes fraccionarios  $(\frac{3}{4}, 0)$ ,  $(0, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4})$  y  $(0, \frac{5}{4})$ . A pesar de que las intensidades de varias reflexiones se pudieron medir hasta 400 eV, sólo se compararon con los cálculos hasta una energía máxima de 350 eV. El rango total de energía no degenerado (solapamiento de las bases de datos experimental y teórica) asciende a 1850 eV.

Para los átomos de Cu se calcularon amplitudes térmicas de vibración correspondientes a su temperatura de Debye de volumen (343 K), mientras que para los de Pb en la superficie se determinó una temperatura de Debye de 110 K. La atenuación de los haces electrónicos se simuló por medio de una parte imaginaria del potencial interno  $V_{0i} = 5.0$  eV, mientras que la parte real fue variada en el transcurso del ajuste. La bondad de éste se cuantificó por medio del factor de Pendry y los márgenes de error a partir de su varianza según el procedimiento descrito en el apéndice A.2.2.

El análisis se realizó de una forma iterativa empleando varias estructuras de referencia para el método TLEED. En un primer paso, la referencia consistió en capas planas. La línea recta de la figura 4.4 representa un plano de reflexión del sustrato limpio; si la estructura es conmensurada, también debe ser un plano de simetría de la  $(4 \times 4)$ . Esto conduce a 4 átomos de Pb inequivalentes: uno de ellos ocupa la posición "cima" sobre un átomo de Cu, otro está cerca de una posición "puente" entre dos de Cu y los dos restantes se sitúan en los sitios de adsorción ternaria FCC y HCP. Como se indica en el panel inferior de la figura 4.4, se pueden aplicar argumentos similares para las capas de Cu, lo que lleva a 5 átomos inequivalentes por cada capa. Cada uno de estos átomos está diferentemente coordinado con los átomos de Pb, o bien corresponde a sitios de adátomos distintos como se muestra en la figura 4.4.

Al permitir desplazamientos en vertical de los diferentes átomos de Pb y Cu tienen lugar dos fenómenos. En primer lugar, si sólo se permiten relajaciones hasta la segunda capa de Cu, los desplazamientos en ésta última son demasiado grandes para asumir que en la tercera haya desaparecido la reconstrucción, pues se espera que su amplitud tienda a cero rápidamente con la profundidad. En segundo lugar, al ser grandes los desplazamientos, se puede sobrepasar el rango de validez de TLEED. Por ello, se permitió también la relajación de la tercera capa de Cu y se comenzó un nuevo proceso TLEED en el que se empleó como estructura de referencia la obtenida al final del primer paso. Este procedimiento se repitió hasta cuatro veces hasta alcanzar la convergencia. Finalmente, la estructura resultante fue confirmada por un cálculo dinámico convencional. En cada paso de TLEED se utilizó un algoritmo de búsqueda basado en un recocido simulado frustrado [Ktk97], muy similar al empleado en el caso de mezclas de dominios que se describe brevemente en el apéndice A.2.2. Los 5 parámetros por capa de Cu más los 4 de la capa de Pb hacen un total de 19 parámetros estructurales, a los que hay que añadir las primeras tres distancias interplanares promedio. El número total de parámetros ajustados está muy por debajo del máximo deducido a partir de

la estimación conservadora A.17. Se verificó la posibilidad de una aleación Pb/Cu por medio de LEED tensorial químico [Döl93], con resultado negativo. Esto quiere decir que las capas están compuestas por Pb o Cu puros, dentro de un margen de error del 10%. Éste es relativamente pequeño debido a la gran diferencia entre los factores de dispersión de ambos elementos.

El ajuste viene caracterizado por un valor del factor de Pendy de 0.17 y se puede apreciar visualmente el grado de concordancia entre las curvas teóricas y experimentales en la figura 4.5.

### Modelo estructural

La figura 4.6 muestra esquemáticamente una visión general del modelo de mejor ajuste al que lleva el proceso de análisis estructural por TLEED. Se indican las distancias interplanares promedio y la amplitud de la corrugación (distancia entre el átomo más alto y el más bajo) de cada una de las capas. Con el fin de mejorar la visibilidad de la figura, las distancias interplanares han sido considerablemente exageradas en el dibujo.

La separación entre la capa de Pb y la primera de Cu  $d_{12}=2.44\text{\AA}$  está próxima a la esperada para un modelo de esferas duras ( $2.47\text{\AA}$ ), mientras que las distancias interplanares promedio de las capas de cobre  $d_{23}=2.24\text{\AA}$  y  $d_{34}=2.16\text{\AA}$  son mayores que la distancia interplanar volúmica  $d_{Cu(111)}=2.09\text{\AA}$ . Esto se debe a la gran corrugación dentro de las capas, especialmente la primera del sustrato. La amplitud de la corrugación decae hacia el interior del cristal. Habiendo disminuido a razón de  $0.08\text{\AA}$  por capa hasta la tercera, es razonable asumir que en la cuarta, la corrugación de  $0.10\text{\AA}$  de la anterior haya desaparecido mensurablemente. Concluimos pues, que la intercara entre la capa adsorbida de Pb y el cristal de Cu consta de tres capas de cobre considerablemente reconstruidas.

Para obtener una más detallada caracterización de esta intercara, en la figura 4.7 se muestra un corte vertical de la celda unidad a través del plano de simetría señalado en la figura 4.4. Se muestran los átomos intersectados por el plano o adyacentes a él. La numeración de los átomos de Cu es la misma que en la figura 4.4, mientras que para los de Pb se ha seguido la siguiente: los que ocupan las posiciones ternarias FCC y HCP son los 1 y 2, mientras que las posiciones puente y cima reciben los números 3 y 4, respectivamente. Los desplazamientos de los átomos respecto al centro de masas de la capa a la que pertenecen se indican en la tabla 4.1, junto con sus márgenes de error.

### Discusión

Los resultados del análisis estructural de la superficie  $(4\times 4)\text{Pb/Cu}(111)$  se pueden resumir del siguiente modo. La superficie Cu(111) está recubierta por una capa de

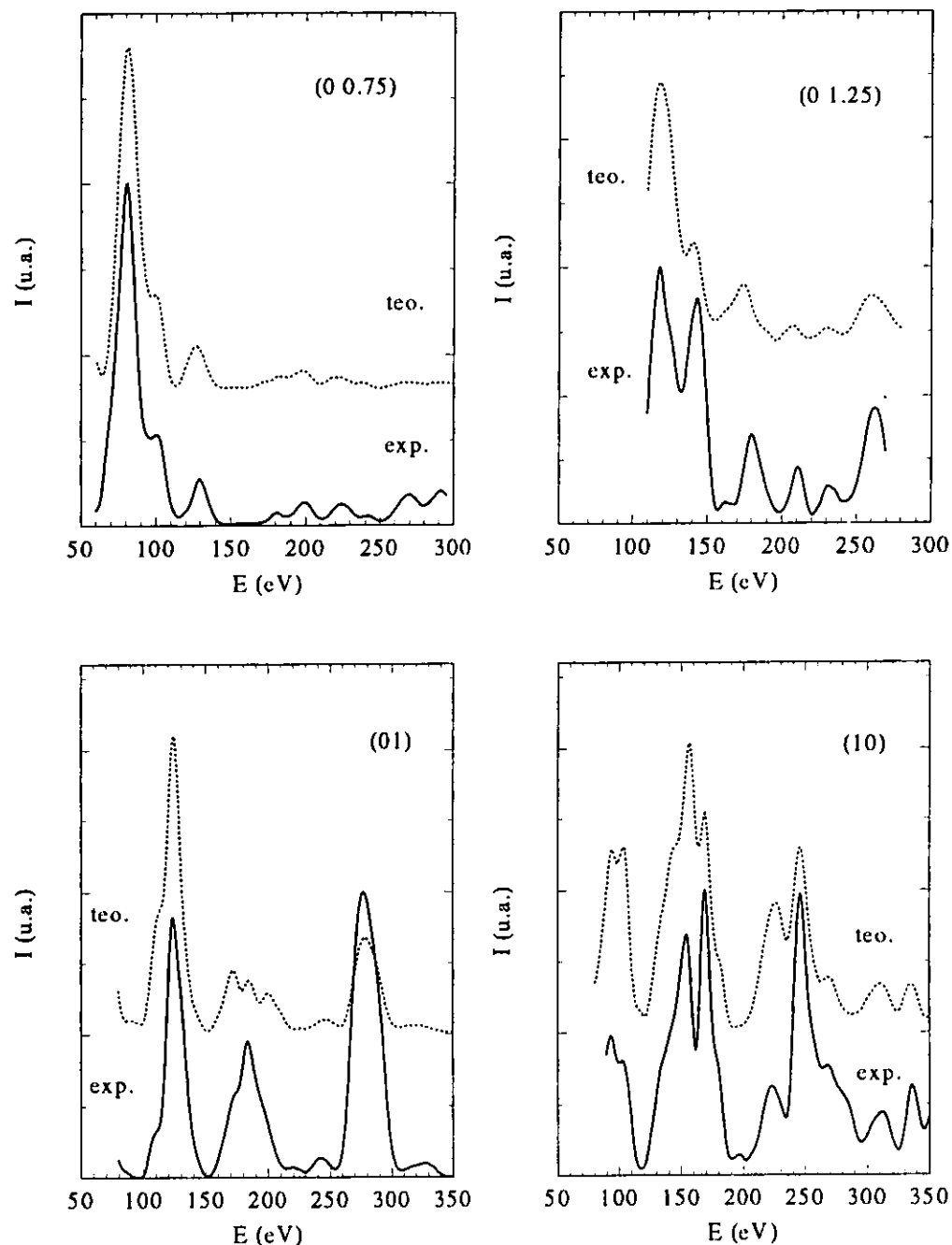


Figura 4.5: Comparación entre las curvas I-V de LEED experimentales y las calculadas para el modelo de mejor ajuste en la estructura  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ . Se muestran las correspondientes a varias reflexiones, de órdenes enteros y fraccionarios. El modelo se representa esquemáticamente en las figuras 4.6 y 4.7 y sus parámetros se indican en la tabla 4.1.

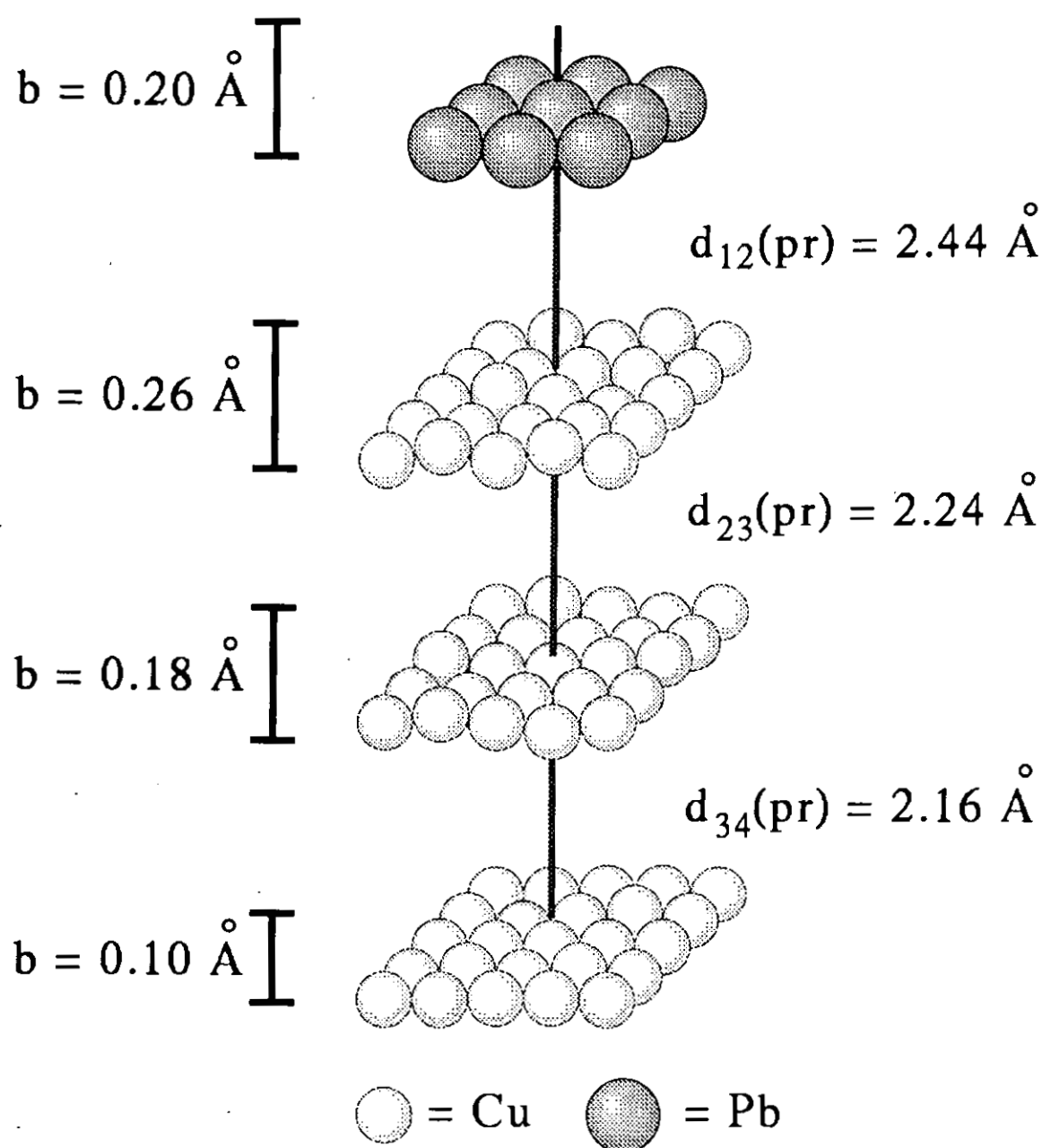


Figura 4.6: Vista lateral esquemática del modelo estructural de la superficie  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ . Se indican las distancias interplanares promedio y las amplitudes de corrugación en cada capa.



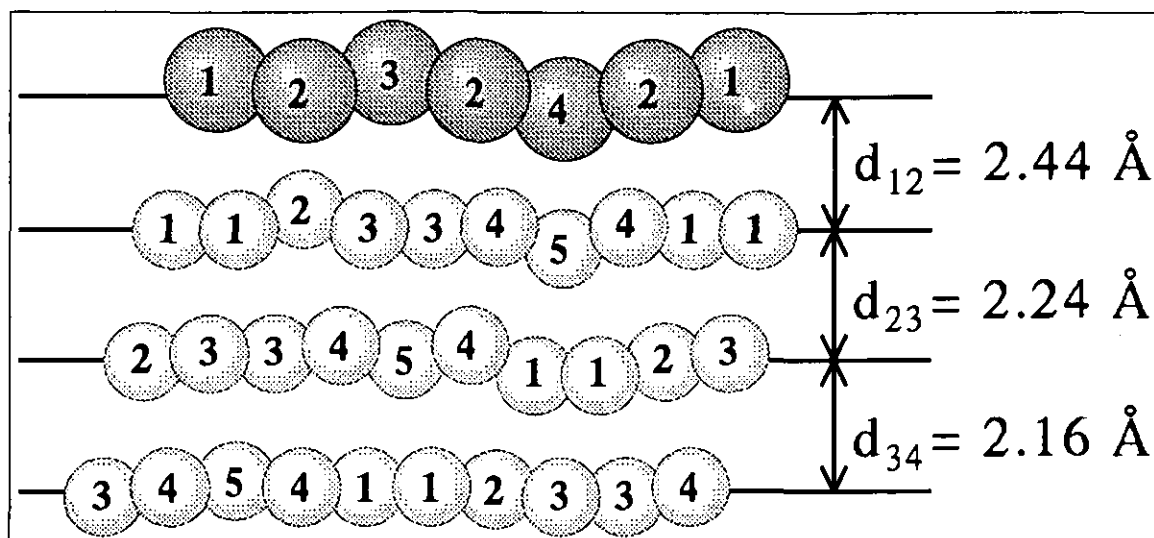


Figura 4.7: Vista lateral del modelo de la superficie (4x4)Pb/Cu(111) a través del plano señalado en la figura 4.4 con numeración de los átomos.

átomos de Pb con una estructura compacta cuasihexagonal que muestra una considerable modulación vertical (0.20 Å de amplitud). A su vez, ésta causa una importante corrugación en vertical de las primeras capas del sustrato; esta amplitud es mayor que la del Pb (0.26 Å en la primera capa de Cu) y decae hacia el interior del cristal, siendo todavía perceptible en la tercera capa.

La reconstrucción está caracterizada por un efecto de “corrugación inversa”: los átomos de Pb que ocupan posiciones cima (directamente sobre la vertical de un átomo de la primera capa del sustrato) son los que aparecen más hundidos dentro del sustrato. Este comportamiento está en contradicción con la aplicación simple de un modelo de

	Desplazamiento (Å) vertical átomo n					error (Å)
	1	2	3	4	5	
Capa Pb	-0.04	-0.06	±0.00	+0.14	—	±0.02
1ª Capa Cu	+0.02	-0.12	+0.02	±0.00	+0.12	±0.02
2ª Capa Cu	+0.10	+0.03	-0.02	-0.08	+0.02	±0.03
3ª Capa Cu	±0.00	+0.01	+0.05	±0.00	-0.04	±0.05

Tabla 4.1: Desplazamientos de los átomos respecto al promedio de la capa a la que pertenecen. La numeración de los átomos de Cu es la de las figuras 4.4 y 4.7. Los valores positivos y negativos indican desplazamientos hacia dentro y hacia fuera del cristal, respectivamente.

esferas duras, que predice para ese caso una mayor distancia entre el átomo adsorbido y el plano superficial que en el caso de adsorción en una posición valle con coordinación ternaria. Existe, sin embargo, un argumento intuitivo propuesto para el sistema Ag/Cu(111) en base a cálculos EMT [Foi93], que ayuda a entender el fenómeno, como se expone a continuación.

El átomo en posición cima está ciertamente más alejado del Cu sobre el que reside que lo que corresponde a la mínima distancia posible en una posición valle. Por ello su enlace con él se debilita, lo que implica un coste energético. Con el objeto de rebajar esa energía, el sistema reacciona acortando las distancias con los siguientes Cu vecinos del Pb en cuestión, que son los seis que rodean al átomo de Cu debajo del Pb. Esto se puede conseguir eficazmente si este átomo de Cu se hunde en el sustrato. Como se muestra en la figura 4.7, la reconstrucción tiene un cierto aspecto de “onda de corrugación”, que hace incrustarse parcialmente al átomo de Pb cima en la hondonada causada por los átomos de Cu. De esta manera, el átomo de plomo mantiene su coordinación con sus seis vecinos coplanares, a la vez que se acerca a sus seis segundos vecinos de Cu. Esto representa una situación mucho más favorable energéticamente que la permanencia del átomo de Pb en la posición cima elevado respecto a todos los demás, lo que le haría perder mucha coordinación.

Los átomos de Cu que forman los huecos ternarios FCC y HCP (1 y 3 en las figuras 4.4 y 4.7) están a la misma altura, mientras que el átomo de Pb que ocupa esas posiciones se encuentra 0.04 Å más lejos del sustrato en el caso FCC que en el HCP; es una cantidad pequeña, como lo son también los 0.06 Å correspondientes a los átomos en posiciones “puente”. Puesto que sólo hay una posición cima por celda unidad, es claro que debe corresponder al átomo que se ve más profundo en las imágenes STM como la de la figura 4.1b, confirmando así la asignación hecha por Nagl *et al.* en base a cálculos EMT [Nag96]. La diferencia de alturas en la capa de Pb proporcionada por el análisis de los datos de LEED (0.20 Å) es mayor que la encontrada por STM en el presente trabajo y en el de Nagl *et al.*, así como la estimación por EMT (0.07 Å) [Nag96]. El resultado de STM no se puede considerar una discrepancia seria, pues es bien conocida la influencia de los efectos electrónicos en las alturas medidas con STM. Los resultados de EMT para las capas de Cu están en razonable acuerdo con los encontrados por LEED, si bien este acuerdo puede ser en parte fortuito dado el carácter semiempírico del método [Fei94].

La importante reconstrucción de la superficie de Cu(111) inducida por la presencia de la capa de Pb puede considerarse como un ejemplo más de reestructuración de sustratos inducida por adsorbatos. Como ya se señaló en los capítulos 2 y 3, cada vez existen más ejemplos que indican que este comportamiento es más la regla general que la excepción. Así pues, los puntos de vista que consideran las superficies como soportes inertes sobre los que tienen lugar configuraciones estructurales y electrónicas y procesos, bien de crecimiento o de otro tipo, debidos únicamente a los adsorbatos

están demostrando ser inadecuados en un número cada vez mayor de ocasiones.

La gran reestructuración del sustrato y, en particular, el efecto de corrugación inversa ponen de manifiesto también las limitaciones de algunos modelos de adsorción y crecimiento epitáxico empleados habitualmente. Uno de los más clásicos es el de Frenkel-Kontorowa, que considera interacciones elásticas entre los átomos del adsorbato y simula la influencia del sustrato por medio de un potencial corrugado. Es evidente que este modelo no puede reproducir los efectos observados en Pb/Cu(111), pues supone que el adsorbato no influye en absoluto sobre el sustrato. A pesar de que es concebible que los menores valores de las constantes elásticas de Pb respecto a las de Cu pudieran justificar el modelo, el resultado del análisis estructural demuestra que no es así. Efectos similares han sido propuestos para los sistemas epitáxicos Ag/Cu(111) [Mot92] y Ag/Ru(0001) [Hwa95], por lo que pueden tener cierta generalidad e implicaciones sobre la actividad surfactante de algunos adsorbatos.

La influencia de la estructura de la reconstrucción (4×4) Pb / Cu(111) sobre el efecto surfactante de esta superficie será discutida más adelante (apartado 4.5.3). La siguiente sección se ocupa de la descripción de dicho efecto en el caso de la heteroepitaxia.

### 4.3 Crecimiento de Co sobre (4×4)Pb/Cu(111)

Comienza en esta sección el estudio del crecimiento de películas de Co sobre la superficie Cu(111) precubierta por Pb. Como se señaló anteriormente, se analiza el crecimiento sobre la estructura ordenada (4×4)Pb/Cu(111).

El primer proceso que será estudiado es el comportamiento de los átomos de Pb de la monocapa que recubre homogéneamente al sustrato cuando sobre éste se depositan películas de Co. Se ha observado la difusión del surfactante hacia la superficie de las películas [Cam94, Cam96, Ege96], por lo que el objetivo del próximo apartado es caracterizar y cuantificar el fenómeno. Debido a que también se tratará más adelante (sección 4.5) la influencia del Pb en la homoepitaxia, se incluyen, en paralelo, resultados sobre la segregación de Pb a través de películas de Cu depositadas sobre (4×4) Pb / Cu(111).

#### 4.3.1 Segregación superficial de Pb

La eficaz segregación de un material hacia la superficie de las películas que van creciendo es una condición necesaria para una buena actuación de éste como surfactante. Debe suceder así para cumplir dos finalidades:

- mantener en superficie una concentración suficiente de surfactante que permita su acción continuada y no sea necesario un aporte repetido de material.

- no deteriorar la calidad de las películas por la inclusión en ellas de átomos de surfactante.

A continuación se exponen los resultados acerca de segregación de Pb obtenidos por medio de AES, LEED y STM.

## AES

En la figura 4.8 se muestran superpuestos dos espectros Auger en la región de pequeñas energías cinéticas (de 35 a 120 eV), en la que la sensibilidad superficial es máxima. El primer espectro (línea más oscura) corresponde a la superficie Cu(111) recubierta por 1 MC de Pb. Se pueden apreciar las transiciones Auger de ambos elementos: Cu (61 eV) y Pb (94 eV). La relación entre las amplitudes pico a pico de ambas señales indica un recubrimiento de aproximadamente 1 MC, de acuerdo a la gráfica de evolución de señales Auger (figura 4.2).

A continuación se procedió a la deposición de una película relativamente gruesa de Co (7 MC) sobre la superficie anterior. El espectro Auger medido sobre la superficie de esta película se representa en la figura 4.8 con el trazo más claro. Se aprecia cómo la película de Co ha eliminado por completo la señal procedente del sustrato de Cu, puesto que no se ve ninguna emisión a 51 eV. En su lugar, aparece a 54 eV la señal Auger del cobalto, con una amplitud muy parecida a la  $\text{Cu}_{61\text{eV}}$  antes de la deposición de Co (la sensibilidad relativa de ambas transiciones es muy próxima a la unidad [Fig95b]). Esto indica que la película de Co ha recubierto por completo el sustrato y su espesor es suficiente para hacer desaparecer la señal Auger de baja energía de éste. Sin embargo, se aprecia claramente en la figura 4.8 cómo la señal del Pb apenas ha variado en amplitud. Por lo tanto, las transiciones Auger de baja energía indican claramente que el Pb *flota* sobre la película de Co mientras ésta recubre el sustrato Cu(111). Este comportamiento es el esperado de acuerdo a la termodinámica, pues la energía libre de superficie de Pb ( $0.5 \frac{J}{m^2}$  [Man91]) es menor que la de Co ( $\gamma_{\text{Co}(0001)} = 2.74 \frac{J}{m^2}$  [Skr92]).

En el caso de la deposición de películas de Cu sobre (4×4) Pb / Cu(111) se observa en los espectros Auger la misma relación de las amplitudes de las transiciones de Pb y Cu, de lo que se deduce, también en este caso, la eficaz difusión de Pb hacia la superficie, de nuevo de acuerdo a la minimización de la energía superficial.

## LEED

La observación del patrón de difracción LEED proporciona más información sobre los procesos de difusión y ordenación del Pb durante el crecimiento de películas de Co sobre (4×4)Pb/Cu(111). En la figura 4.9 se muestra en a) el patrón de difracción de la superficie (4×4)Pb/Cu(111) y en b) el de una película de 7 MC de Co depositada sobre

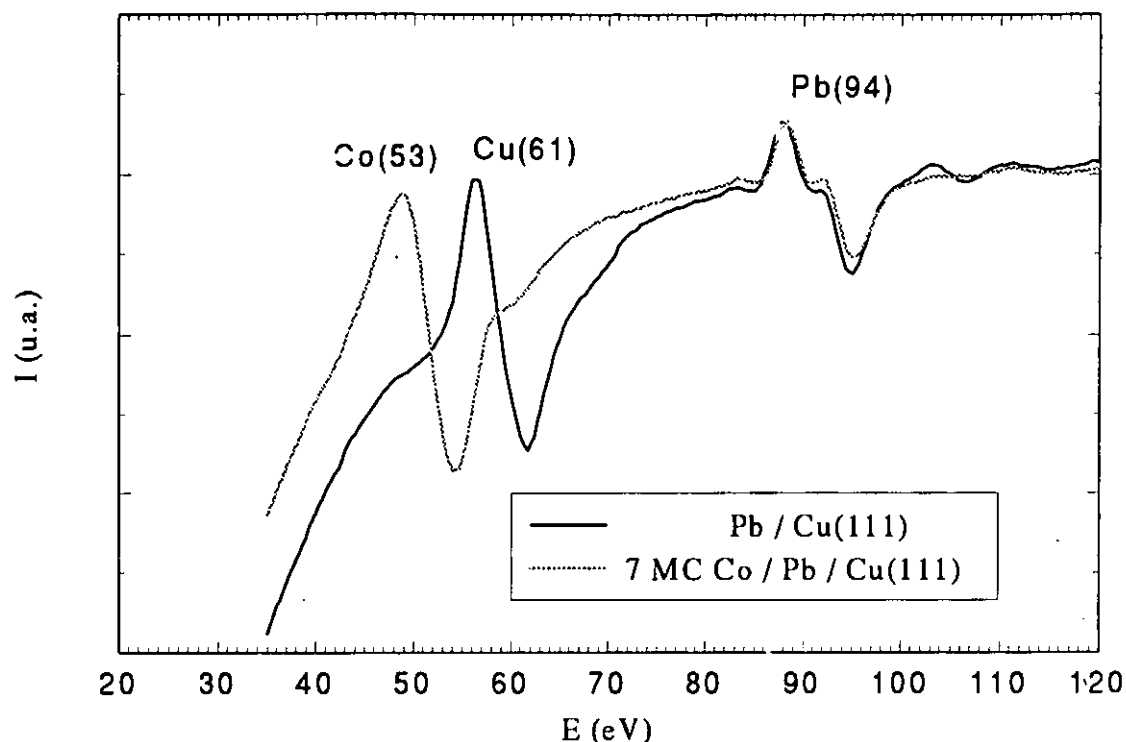


Figura 4.8: Espectros Auger de baja energía correspondientes a la superficie  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$  (línea oscura) y a una película de 7 MC de Co depositada sobre la anterior (línea más clara). Ambos espectros fueron medidos en idénticas condiciones experimentales (corriente de electrones, energía de excitación, modulación, ganancia del amplificador "lock-in").

ella. Los dos patrones se han registrado a la misma energía cinética de los electrones (135 eV), por lo que su comparación es inmediata.

Se pueden apreciar en la figura 4.9b las reflexiones  $(10)$  y  $(01)$ , así como las  $(\frac{3}{4}0)$ ,  $(0\frac{3}{4})$  y algunas otras de orden fraccionario. Se reconoce claramente, por tanto, que se trata de una reconstrucción  $(4 \times 4)$  del mismo tipo que la que produce el Pb sobre la superficie Cu(111). Se aprecia una disminución de la relación entre la intensidad en los máximos de difracción y en el fondo difuso; además, la anchura de ellos ha aumentado respecto a la superficie de partida. Ambas observaciones indican una degradación del ordenamiento superficial asociada al crecimiento de la película de cobalto. Presumiblemente debido a la formación de islas, como veremos más adelante, el tamaño de las zonas ordenadas ha disminuido. En cualquier caso, la simetría  $(4 \times 4)$  del patrón de

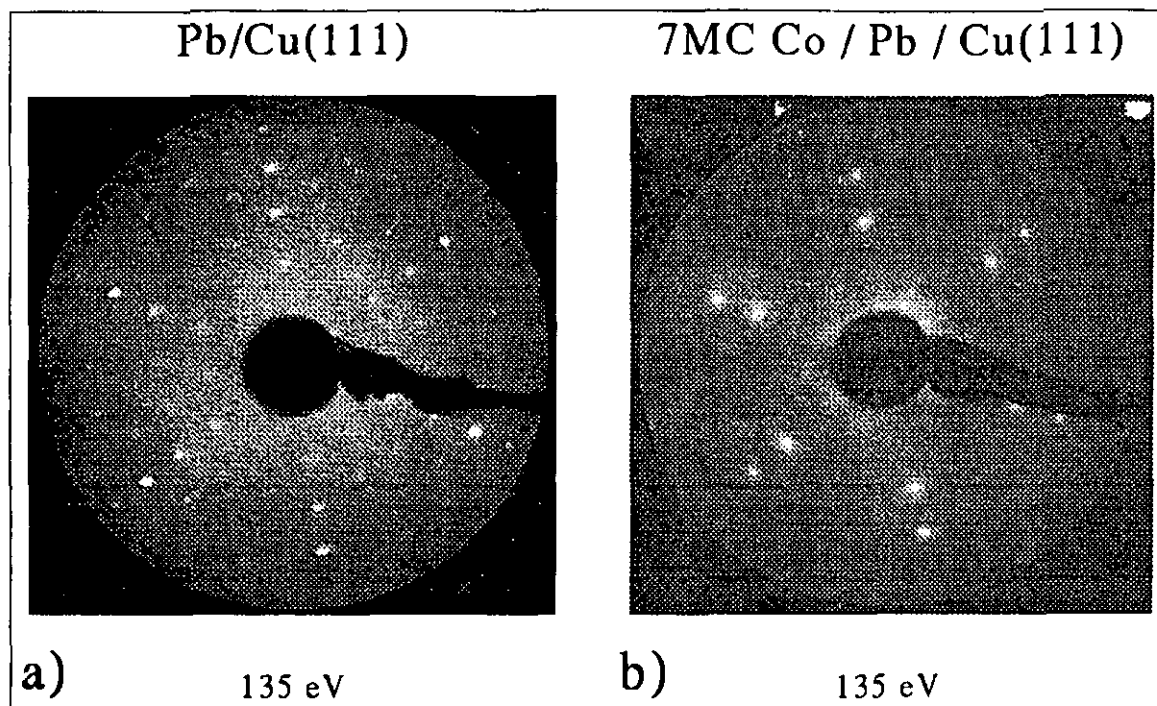


Figura 4.9: Patrones LEED correspondientes a las superficies de  $(4 \times 4)Pb/Cu(111)$  (a) y de una película de 7 MC de Co crecida sobre la anterior (b). Ambos han sido registrados a una energía cinética de los electrones igual a 135 eV.

difracción está fuera de duda. En el caso del crecimiento homoepitáxico con surfactante, el patrón LEED observado tras la deposición es en la práctica indistinguible del de la superficie original, lo que indica que el Pb mantiene sobre las películas de Cu la misma estructura que forma sobre el sustrato Cu(111).

Una conclusión importante que se puede extraer de la forma del patrón LEED de la figura 4.9b se refiere a la estructura que forma el Pb sobre la superficie de Co. El hecho de que el diagrama de difracción sea tan similar al de Pb/Cu(111) indica que ambas estructuras no pueden ser muy distintas en primera aproximación. Por lo tanto, esperamos una disposición de los átomos de Pb sobre las capas de Co del mismo tipo que sobre Cu(111), esto es, una capa hexagonal compacta de átomos de Pb, probablemente con una gran corrugación en la dirección vertical, pues el parámetro de red lateral del Co es un 1.9% menor que el del Cu. Por ello, la capa de Pb en una estructura  $(4 \times 4)$  está más comprimida sobre el cobalto que sobre el cobre.

## STM

Finalmente, existe también evidencia por microscopía túnel del proceso de segregación superficial del plomo procedente de la capa  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$  a través de las películas de Co y Cu depositadas sobre ella. En la figura 4.10a se muestra la superficie de una película de 2.7 MC de Co depositada sobre  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ .

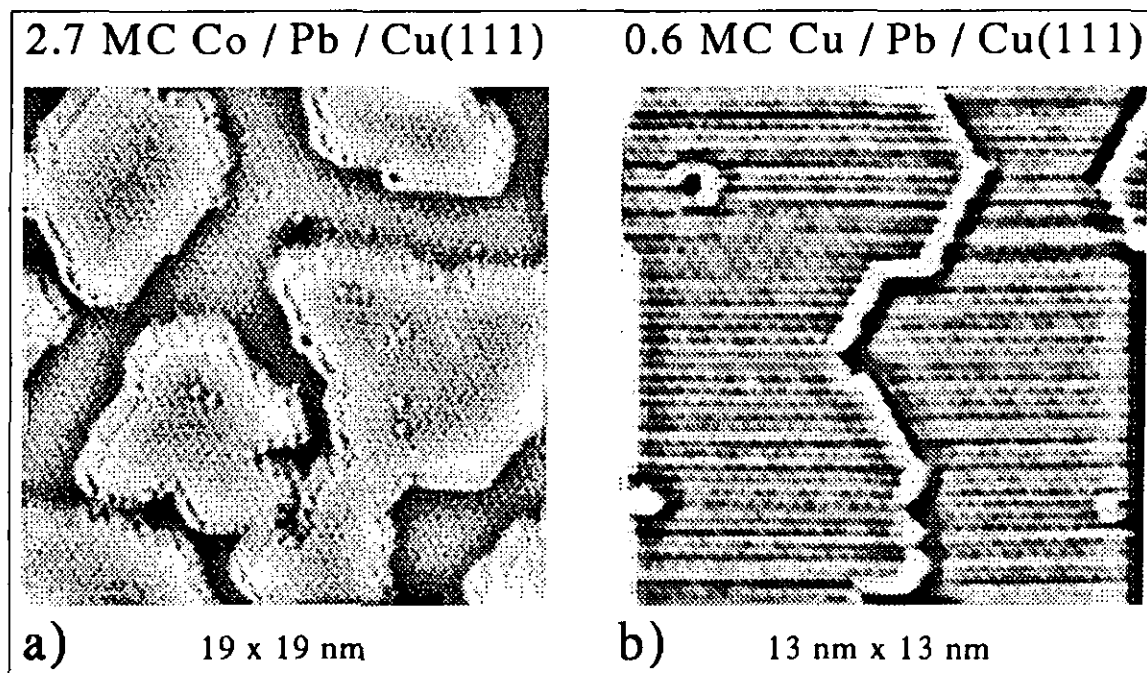


Figura 4.10: Imágenes de STM que muestran la capa de átomos de Pb formando la estructura  $(4 \times 4)$  sobre películas de a) 2.7 MC de Co y b) 0.6 MC de Cu depositadas sobre  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ . Las imágenes han sido sometidas a un filtrado de paso alto de frecuencias espaciales con el fin de mostrar el mismo contraste en terrazas a distintos niveles.

En esta imagen con resolución atómica se puede apreciar la corrugación debida a los átomos de Pb. El parámetro de red lateral coincide, dentro del margen de error en la medida, con el esperado, esto es, una tercera parte mayor que la separación entre los átomos de Co.

En la figura 4.10b se ilustra el efecto de la segregación del Pb también en el caso de la homoepitaxia. La imagen corresponde a una deposición de 0.6 MC de Cu sobre la superficie  $\text{Cu}(111)$  precubierta con 1 MC de Pb en la estructura  $(4 \times 4)$  y se puede ver cómo la reconstrucción de la superficie está presente tanto en el sustrato original como en las islas de altura monoatómica que cubren el 60% de la superficie. No se

aprecia ninguna diferencia en la superestructura sobre ambos niveles y se observa el patrón de “moiré” debido a la formación de la red de coincidencia en ambos casos.

### 4.3.2 Morfología

En este apartado se estudia por medio de STM la morfología de las películas de Co depositadas sobre la superficie  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ . Este aspecto es afectado drásticamente por el surfactante. Se trata de un resultado muy importante, pues es conocida la dependencia de las propiedades magnéticas de las películas de su estructura en la escala mesoscópica.

Comienza el análisis con recubrimientos de Co pequeños, con el fin de estudiar los procesos de nucleación que tienen lugar durante la deposición de este material sobre la capa de surfactante.

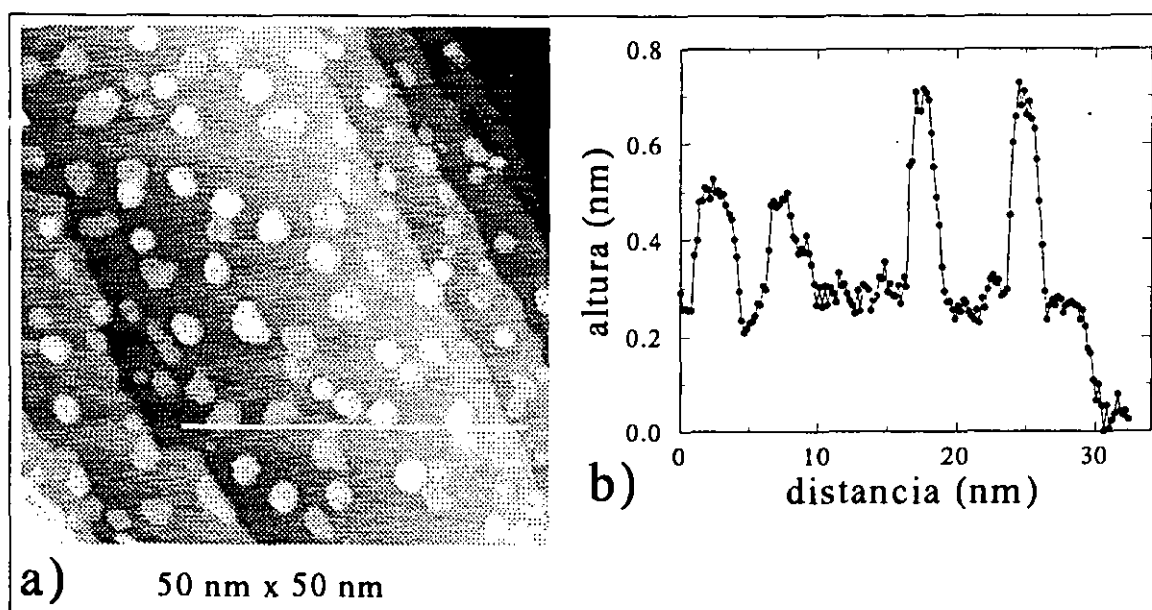


Figura 4.11: a) Imagen STM de 0.3 MC de Co depositadas sobre  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ . Su extensión lateral es 500 Å. b) Perfil topográfico a lo largo de la línea dibujada sobre la imagen a). Se aprecian en él islas de alturas mono- y biatómica.

#### Primeros estadios: nucleación

En la figura 4.11 se muestra una imagen de STM representativa de un depósito de 0.3 ML de Co sobre  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ . Se aprecian en ella los siguientes aspectos:



- No tiene lugar una *decoración preferente de los escalones* del sustrato.
- No se observa un efecto de *ataque* del sustrato que se manifieste, por ejemplo, en la formación de islas de vacantes, como sucede durante la deposición de Co sobre la superficie limpia  $\text{Cu}(111)$  [Fig94a].
- Se observa la formación de islas sobre las terrazas del sustrato. Se produce la coexistencia de islas de *una* y de *dos* alturas atómicas, como muestra el perfil (figura 4.11b).
- El número de islas sobre las terrazas ha *aumentado* en un *orden de magnitud* respecto al caso sin surfactante. En la imagen de la figura 4.11 la densidad de islas vale  $5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ .

Estas observaciones están en claro contraste con las correspondientes a la deposición de Co sobre la superficie  $\text{Cu}(111)$  desprovista de surfactante. En ese caso (ver figura 2.1), se ha observado una decoración de los escalones del sustrato prácticamente completa y por ambos lados, por una mezcla de regiones terminadas en Cu y Co, incluso para recubrimientos muy inferiores a 1 MC [Fig94a, Fig95b]. El hecho de que las islas de Co sobre  $\text{Cu}(111)$  sean siempre de altura biatómica ha sido propuesto como la razón por la que la decoración se produce a ambos lados del escalón [Fig95b]. Es de destacar también la ausencia del “ataque” superficial que se observa cuando se crece sin surfactante [Fig94a]. No se ven en el sustrato las características islas de vacantes de profundidad monoatómica y situadas preferentemente cerca de la parte superior de los escalones [Fig94a, Spe98]. De ellas procede presumiblemente parte del Cu que se encuentra en la capa externa de las películas de cobalto de espesores pequeños (capítulo 2) y en el material que decora los escalones [Fig95a, Spe98].

Las islas nucleadas sobre las terrazas también presentan grandes diferencias respecto al crecimiento sin surfactante. Hay que recordar que en ese caso se desarrollan islas de altura biatómica y de formas triangulares bien definidas. En el caso del crecimiento de Co sobre la estructura  $(4 \times 4)/\text{Pb}/\text{Cu}(111)$  se observa la coexistencia de islas de una y dos alturas atómicas, en proporciones prácticamente iguales. Las formas de las islas son compactas, lo que indica que, también en presencia de la capa de Pb, la movilidad a lo largo de los escalones es suficiente para que los átomos de Co que establecen contacto con las islas ya formadas encuentren las posiciones de mayor coordinación que llevan a la compacidad en las formas de las islas. En este aspecto, la acción surfactante del Pb se diferencia de la de otros elementos como el Sb en el crecimiento homoepitáxico sobre  $\text{Ag}(111)$ , en el que se observa la formación de islas de forma ramificada o dendrítica [Vri94]. El hecho de que las islas de Co tengan una menor tendencia a adoptar formas triangulares que en el caso sin surfactante y, por el contrario, sean más bien redondeadas o hexagonales, indica que las movilidades a

lo largo de los dos tipos de escalones compactos que forman los bordes de las islas no son significativamente distintas y que no debe haber limitaciones cinéticas al cruce de "kinks". Una diferencia entre las barreras de difusión en ambas orientaciones ha sido propuesta para explicar el predominio de las formas triangulares frente a las hexagonales en los sistemas Co/Cu(111) [Fig95b] y Pt/Pt(111) [Mch93].

Comparando la densidad de islas (número de ellas por unidad de superficie) con el caso sin surfactante, se ve que ha aumentado en un orden de magnitud. Para la comparación se han tomado los resultados de experimentos de deposición realizados en condiciones similares: ritmos del orden de 1 MC/min y temperatura del sustrato igual a temperatura ambiente. En ausencia de surfactante, la densidad de islas sobre las terrazas oscila entre 2 y  $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  [Fig95b].

Esto indica que la *movilidad* de los adátomos de Co sobre las terrazas ha *disminuido* respecto al caso sin Pb, lo que proporciona una primera información sobre el modo de actuación del surfactante.

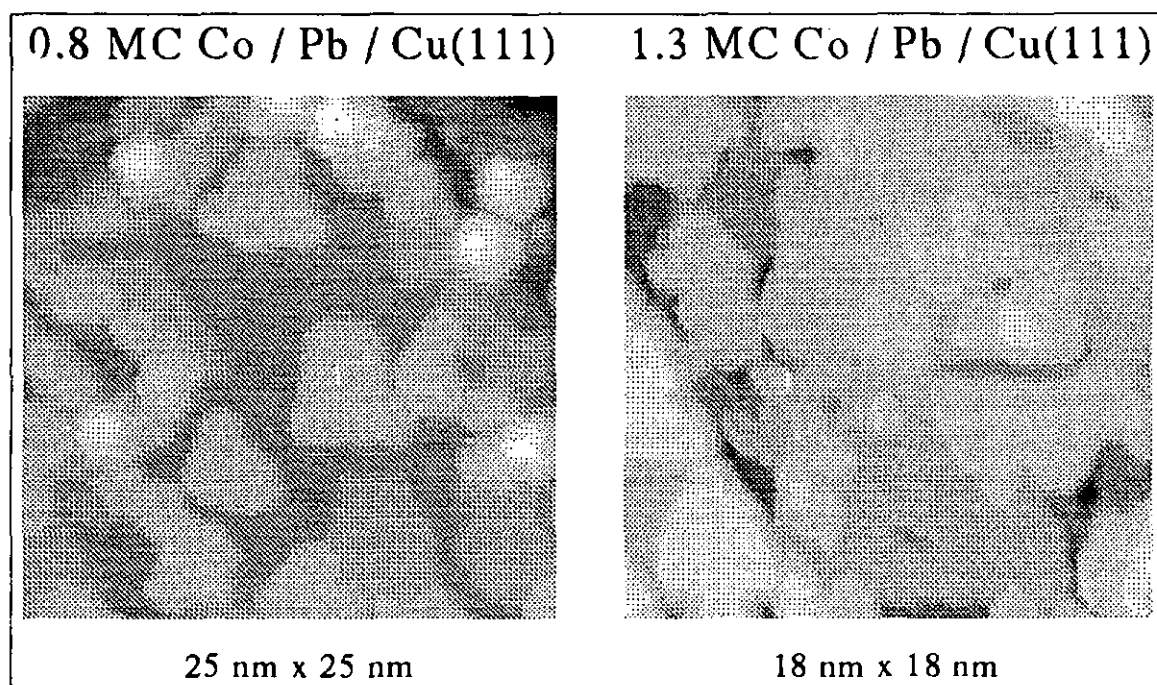


Figura 4.12: Imágenes de STM de 0.8 MC y 1.3 MC de Co sobre Pb/Cu(111). Los tamaños son 250 Å y 180 Å de lado, respectivamente. Sigue habiendo coexistencia de islas de 1 y 2 alturas atómicas; el primer nivel se va completando según aumenta el recubrimiento.

### Recubrimientos intermedios

En la figura 4.12 se muestran dos imágenes de STM correspondientes a recubrimientos crecientes de cobalto, 0.8 y 1.3 MC, respectivamente. Se observa en ellas cómo, en este rango de recubrimientos inferiores a 1.5 MC, se mantiene la coexistencia de islas de 1 y de 2 MC de altura. Sin embargo, se aprecia cómo el nivel correspondiente a una altura monoatómica sobre el sustrato ocupa una fracción creciente de superficie y se produce la coalescencia de ese nivel según se aproxima el recubrimiento al límite de 1.5 MC. Esto implica que, debido a la coexistencia en cantidades comparables de islas de los dos tipos de alturas, la rugosidad de la superficie alcanza un máximo cuando la cantidad total de material depositado está en torno a 1 MC, esto es, para recubrimientos del orden de los representados en la figura 4.12. Esta es una característica claramente diferente de lo que sucede en el crecimiento capa a capa por nucleación estrictamente bidimensional, en cuyo caso se tiene un mínimo en la rugosidad al completarse una MC. Este resultado obtenido por microscopía túnel está en perfecto acuerdo con la evolución de la señal MEED durante el crecimiento de Co sobre Pb/Cu(111) [Cam96] (ver figura A.3). La intensidad MEED decae monótonamente al comienzo de la deposición hasta alcanzar un primer mínimo para una MC.

### Recubrimientos mayores

La figura 4.13 muestra dos imágenes de STM de películas de Co de espesores 1.6 y 2.7 MC, respectivamente, crecidas sobre  $(4\times 4)\text{Pb/Cu}(111)$ . Se puede apreciar a simple vista una gran similitud entre ambas imágenes. En cada una de ellas se observan islas de una altura correspondiente a una capa atómica sobre el nivel inmediatamente inferior. Un aspecto importante es que predominan estos dos últimos niveles atómicos frente a todos los demás. Se ha representado al lado de cada imagen un histograma que muestra la fracción de área al descubierto en cada nivel atómico. Se ha determinado la extensión de las áreas expuestas mediante un algoritmo que cuenta el número de pixels de la imagen cuyas alturas están por debajo de un cierto nivel umbral, al mismo tiempo que muestra gráficamente su distribución en la imagen. De esta manera, se procede a ajustar el valor umbral hasta que se observa cómo desaparece el nivel deseado. En ese momento se registra el valor del área ocupada.

El resultado de este análisis, representado gráficamente en los histogramas, confirma la observación preliminar. La morfología de ambas películas es muy similar, pues sólo hay una contribución significativa de dos niveles atómicos. Sin embargo, los recubrimientos de Co de ambas imágenes difieren entre sí en una monocapa. Por lo tanto, se puede concluir que la morfología de la película de Co se ha replicado a sí misma cuando el recubrimiento ha aumentado en una monocapa. Por otra parte, es evidente en las imágenes la presencia de islas bidimensionales en la superficie, lo que descarta el modo de crecimiento por propagación de escalones. Todo esto permite afirmar que,

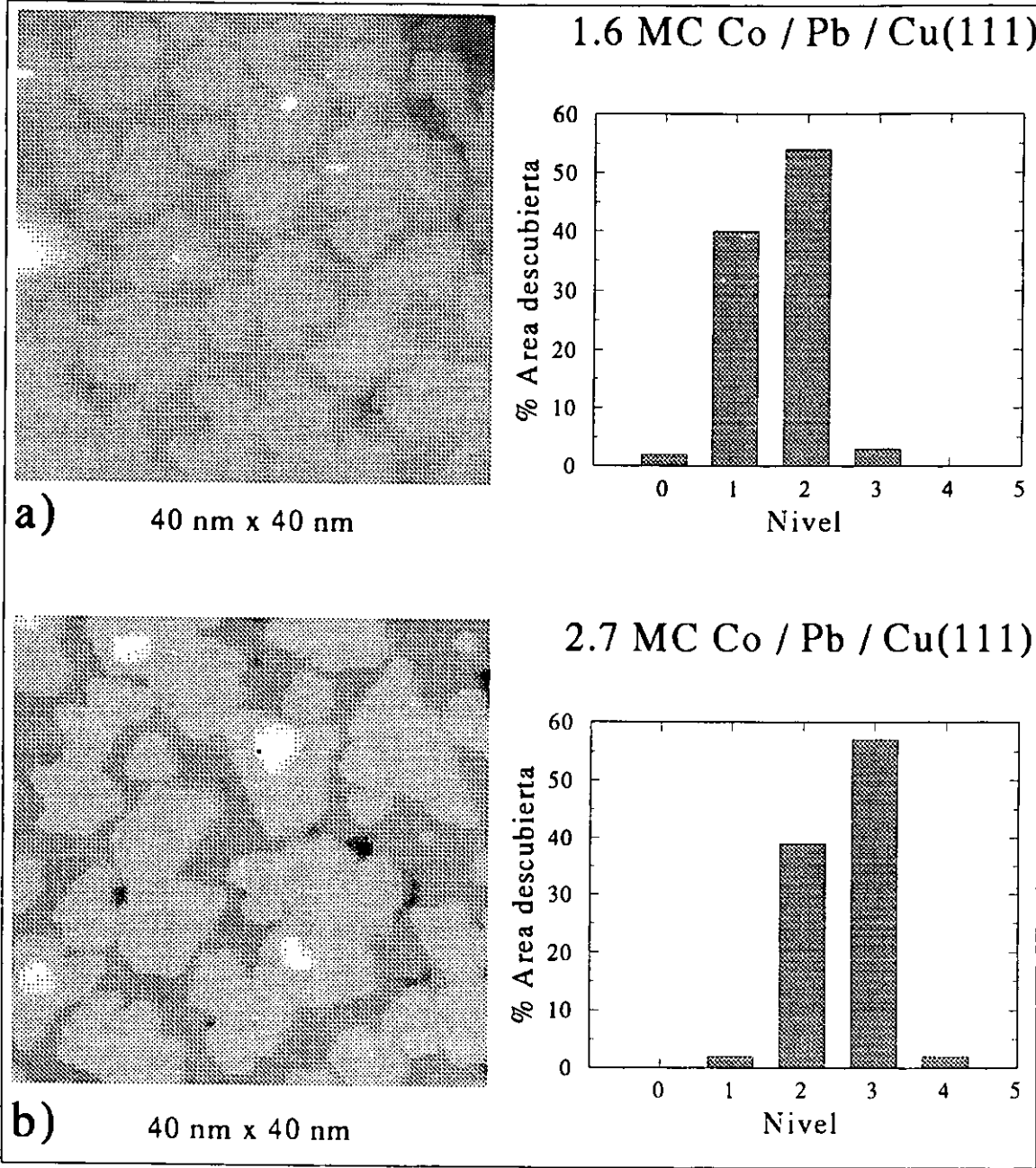


Figura 4.13: Imágenes túnel de películas de 1.6 MC (a) y 2.7 MC (b) de Co crecidas sobre (4×4)Pb/Cu(111). A la derecha de cada imagen se representa en forma de histograma el porcentaje de superficie descubierta correspondiente a cada nivel atómico. Ambas imágenes tienen una extensión de 400 Å de lado.

a partir de un recubrimiento de 1.5 MC, el crecimiento tiene lugar en el modo *capa a capa* por nucleación de islas bidimensionales en terrazas de anchuras de decenas de nanómetros, las más frecuentemente presentes en muestras orientadas con el grado de precisión habitual.

### 4.3.3 Estructura

En este apartado se estudia la estructura cristalográfica de las películas de Co depositadas sobre la superficie (4×4)Pb/Cu(111) por medio de LEED cuantitativo. La estrategia ha consistido, al igual que en el caso sin surfactante, en la medida de las curvas I-V de las películas de distintos espesores depositadas en condiciones similares (sustrato a temperatura ambiente y ritmos de evaporación del orden de 1 MC/min). Todas las películas produjeron patrones de difracción con simetría (4×4) respecto al diagrama (1×1) de la superficie Cu(111) y sus espectros Auger indican que la totalidad del plomo predepositado sobre el sustrato está presente en la superficie. Para cada película se midieron las intensidades de todas las reflexiones experimentalmente accesibles, de órdenes tanto enteros como fraccionarios, hasta una energía máxima de 400 eV. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y con una incidencia normal del haz de electrones.

En la figura 4.14 se muestra la evolución de las curvas I-V de LEED correspondientes a las reflexiones (10) y (01) de películas de Co de espesores crecientes depositadas sobre la superficie Cu(111) precubierta con 1 MC de Pb. Se incluyen en la figura las de la superestructura (4×4)Pb/Cu(111) en la parte inferior, así como las de (4×4)Pb/Co(0001)<sup>1</sup> en la parte superior, para facilitar la comparación.

Se puede ver en la figura 4.14 cómo las curvas evolucionan gradualmente desde una simetría ternaria a pequeños recubrimientos, la misma que la del sustrato, hasta otra de orden 6 a espesores mayores, como la que presenta la superficie Co(0001) cubierta por el Pb. Este comportamiento es el mismo que en la deposición de Co sin surfactante, esto es, sobre la superficie Cu(111) limpia (figura 2.2). Además, dada la similitud entre las curvas de las películas en los casos límite y las de los respectivos sustratos cubiertos por la monocapa de Pb, es claro que la estructura de aquéllas es similar a la de éstos. Este aspecto puede ser cuantificado por comparación de las curvas mediante el factor de Pendry  $R_P$  (A.12): las curvas (10) y (01) de la película de 0.6 MC dan un  $R_P$  promedio con las de (4×4)Pb/Cu(111) igual a 0.19, mientras que las de la película de 7 MC comparadas con las de (4×4)Pb/Co(0001) dan un resultado de  $R_P = 0.27$ . Estos factores de Pendry son muy pequeños considerando que no hay ningún proceso de ajuste involucrado.

---

<sup>1</sup>Éstas fueron medidas tras depositar 1 MC de Pb sobre el cristal Co(0001) analizado en el capítulo 3.

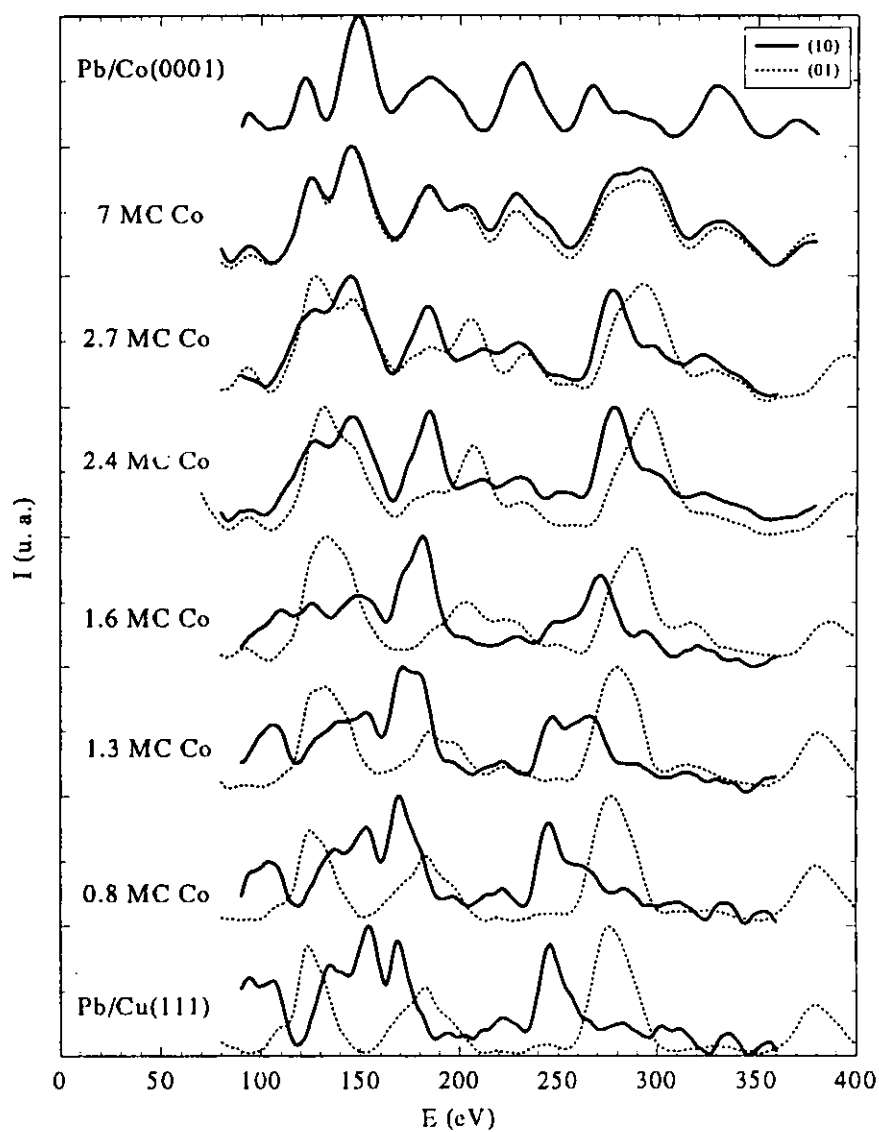


Figura 4.14: Curvas I-V correspondientes a las reflexiones (10) y (01) de películas de espesores crecientes de Co depositadas sobre la superficie  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ . Se incluyen las de esta última en la parte inferior y las de  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Co}(0001)$  en la parte superior.

Esto quiere decir que en presencia del surfactante, el cobalto se adsorbe preferentemente en el sitio ternario FCC y las películas de Co de espesores suficientemente pequeños presentan predominantemente la secuencia de apilamiento FCC del sustrato, mientras que para los mayores recubrimientos medidos (7 MC en este estudio), la secuencia de apilamiento de las capas de Co es la propia de la estructura HCP.

Del mismo modo que ocurría en la figura 2.2, la evolución de las curvas desde las características del sustrato a pequeños recubrimientos hasta las propias de una película gruesa de cobalto se produce de una forma suave y continua. Comparando los recubrimientos que se indican en la figura, se puede adelantar que la presencia de la capa de plomo recubriendo la superficie del sustrato no parece influir significativamente en la secuencia de apilamiento de las capas de Co, al menos en lo que a la transición entre las estructuras FCC y HCP se refiere. Por ejemplo, en el grupo de máximos entre 100 y 150 eV, se puede ver que el mayor cambio se produce entre los recubrimientos de 1.6 y 2.4 MC. Esta zona de transición coincide bastante aproximadamente con la observada en el caso del crecimiento sin surfactante, lo que permite establecer la hipótesis preliminar de que la transición FCC-HCP de las películas de Co no se ve afectada, en primera aproximación, por la presencia de Pb en la superficie.

En el caso del crecimiento de Co sobre la superficie limpia  $\text{Cu}(111)$ , los análisis dinámicos realizados confirmaron a grandes rasgos las apreciaciones obtenidas por inspección visual aportando, lógicamente, información cuantitativa imposible de obtener de otra manera, como son las distancias interplanares y la importancia relativa de los distintos dominios presentes en la superficie (sección 2.2). A pesar de ello, es evidente que los resultados anteriores sobre el aspecto general de las curvas I-V están sujetos a una considerable imprecisión, por lo que se intentó cuantificarlos utilizando el método que se describe en el siguiente apartado.

### Ajustes por combinaciones lineales

Una caracterización estructural del sistema epitáxico  $\text{Co}/(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$  con la exhaustividad de los sistemas más simples  $\text{Co}/\text{Cu}(111)$  y  $\text{Cu}/\text{Co}(0001)$  presentada en los capítulos anteriores requeriría la realización de análisis dinámicos de las intensidades difractadas de películas de varios espesores, con el fin de obtener los correspondientes modelos estructurales. Incluso utilizando TLEED, el enorme tamaño de las celdas unidad de las estructuras  $(4 \times 4)$  y la necesidad de realizar varios cálculos de referencia (apartado A.2.2) harían el procedimiento enormemente costoso en tiempo de computación. En particular, los ajustes de las películas de recubrimientos intermedios requerirían ciertamente la consideración de varios dominios en la superficie, con lo que los cálculos dinámicos se hacen prohibitivos.

Por esta razón, se han restringido los ajustes dinámicos (por medio de TLEED) a la estructura  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$  y a la película más gruesa de cobalto (7 MC) depositada

a) Co/Cu(111) sin surfactante								
Espesor de Co (MC)	0	1	1.2	1.4	1.5	2	3	5
Fracción HCP (din.) (%)					15	60	80	90
Fracción HCP (c.l.) (%)	0	25	35	45	40	65	80	85
$R_P$ (c.l.)	0	0.08	0.11	0.15	0.16	0.25	0.22	0.17

b) Co/(4×4)Pb/Cu(111)								
Espesor de Co (MC)	0	0.6	1.3	1.6	2.4	2.7	7	5
Fracción HCP (c.l.) (%)	0	5	20	50	65	75	90	100
$R_P$ (c.l.)	0	0.17	0.37	0.61	0.59	0.52	0.26	0

Tabla 4.2: Valores de las fracciones HCP obtenidas de los ajustes por combinaciones lineales a las curvas (10) y (01) de películas a) Co/Cu(111) y b) Co/(4×4)Pb/Cu(111). Se da también el valor de  $R_P$  conseguido por dichos ajustes. Las curvas de la base son las de Cu(111) y Co(0001) en el primer caso y las de (4×4)Pb/Cu(111) y (4×4)Pb/Co(0001) en el segundo. En el caso del crecimiento sin surfactante, se muestran también las fracciones HCP obtenidas por los ajustes dinámicos del capítulo 2.

hecho pudiera provenir principalmente de un efecto difícil de considerar cuantitativamente en los ajustes por combinaciones lineales. Se trata del cambio importante en la morfología de las películas inducido por el surfactante (ver apartado 4.3.2). Esto hace que la ocupación de los distintos niveles difiera entre los dos casos. Concretamente, las películas crecidas con surfactante son más planas y aumenta, por tanto, la población relativa de los niveles inferiores para un recubrimiento total dado. Pero en éstos es la secuencia de apilamiento FCC dictada por el sustrato la que predomina, por lo que dichas películas pueden presentar una transición hacia la estructura HCP retrasada en recubrimientos. Ésta es la explicación más plausible para el *ligerísimo* desplazamiento hacia la derecha en la gráfica 4.15a.

En la figura 4.2b se aprecia la evolución de los factores de Pendry obtenidos por combinaciones lineales, asimismo en función del espesor de las películas de Co. Se observa de nuevo un comportamiento muy similar, con la única diferencia de un peor nivel de concordancia para las películas crecidas con el surfactante. El acuerdo es particularmente deficiente para las películas de espesores intermedios, lo que puede deberse a la complejidad introducida por la superestructura (4×4): es de esperar que los detalles que tengan que ver con ella difieran entre los sustratos y las películas intermedias debido, por ejemplo, a las diferentes propiedades elásticas y a las deformaciones inducidas por el crecimiento epitáxico. Ésta puede ser la causa que hace que sean más difíciles de ajustar las curvas de recubrimientos intermedios.

De los ajustes anteriores se puede extraer la conclusión de que la transición a la



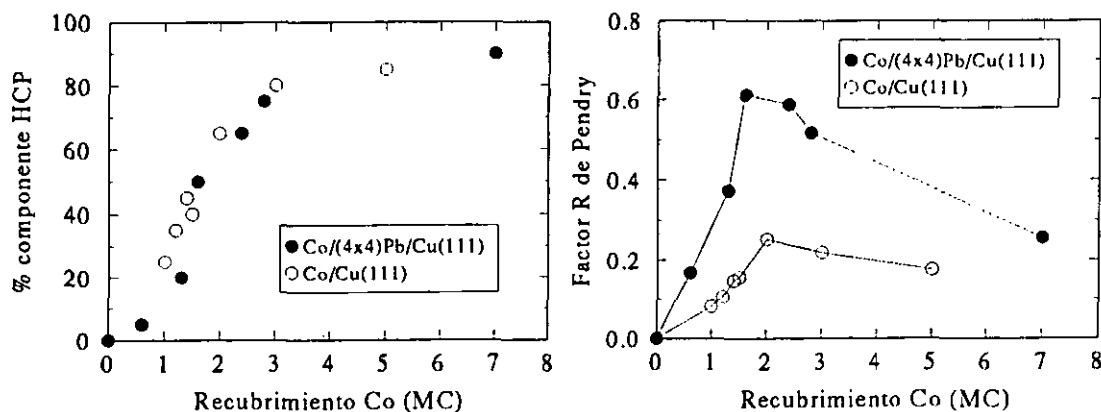


Figura 4.15: a) Fracción de componente HCP en la combinación lineal de las curvas I-V que mejor ajusta a las de películas Co/Cu(111) (círculos blancos) y Co/(4x4)Pb/Cu(111) (círculos negros) en función del espesor. Las curvas de la base son las de las reflexiones (10) y (01) de Cu(111) y Co(0001) en el primer caso y las de (4x4)Pb/Cu(111) y (4x4)Pb/Co(0001) en presencia del surfactante. b) Valor del factor de Pendry  $R_P$  para dichos ajustes.

estructura HCP se produce efectivamente para el mismo valor del recubrimiento de Co con y sin Pb sobre la superficie, como apuntaba el análisis por inspección visual de las curvas I-V.

### Estructura de la película 7 MC Co/(4x4)Pb/Cu(111)

En este apartado se exponen los resultados del análisis estructural por medio de LEED de la película más gruesa (7 MC) de Co crecida con la ayuda de Pb como surfactante. Se midieron las curvas I-V de 9 reflexiones inequivalentes, tanto de orden entero como fraccionario, e la superestructura  $(4 \times 4)$  que presenta el patrón de difracción de dicha película. Los cálculos de las intensidades fueron realizados por medio de TLEED, al igual que los de la superficie  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ .

El modelo de mejor ajuste a los datos experimentales contiene capas hexagonales de Co apiladas según la secuencia HCP y con el parámetro de red lateral del Co volumico  $a_{Co} = 2.51 \text{ \AA}$ . Al igual que en la superficie  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ , se variaron las distancias interplanares y las posiciones en vertical de los átomos. El ajuste viene caracterizado por un valor del factor de Pendry de 0.19. Se puede obtener una impresión visual del grado de concordancia entre las curvas teóricas y experimentales en la figura 4.16, que muestra las curvas I-V de una reflexión de orden entero y otra de orden fraccionario. En la tabla 4.3 se exponen los parámetros que caracterizan al ajuste: las

distancias interplanares promedio y los desplazamientos atómicos en vertical respecto a la coordenada del centro de masas de cada plano. En este caso, se dan tan sólo los valores correspondientes a la capa de Pb y a la primera de Co, pues los de las capas más profundas muestran la desaparición de los efectos de la reconstrucción; esto es, la amplitud de corrugación en la segunda capa de Co se anula y la distancia interplanar  $d_{34}=2.05 \text{ \AA}$  se hace igual a la de volumen dentro de los márgenes de error. La numeración de los átomos es la misma que en el caso de la superficie  $(4\times 4)\text{Pb/Cu}(111)$  (ver figuras 4.4 y 4.7).

	Desplazamiento vertical ( $\text{\AA}$ ) átomo n					error ( $\text{\AA}$ )	$d_{12}$ ( $\text{\AA}$ )
	1	2	3	4	5		$d_{23}$ ( $\text{\AA}$ )
Capa Pb	+0.27	-0.05	-0.07	+0.07	—	$\pm 0.02$	2.34
1ª Capa Co	+0.09	-0.13	+0.07	+0.01	+0.07	$\pm 0.02$	1.95

Tabla 4.3: Desplazamientos de los átomos respecto al promedio de la capa a la que pertenecen. La numeración de los átomos de Co es la misma que la empleada en la estructura  $(4\times 4)\text{Pb/Cu}(111)$ , como se muestra en las figuras 4.4 y 4.7. Los valores positivos y negativos indican desplazamientos hacia dentro y hacia fuera del cristal, respectivamente.

Esto implica, por tanto, que la corrugación inducida por la capa de Pb en la primera capa de Co,  $0.22 \text{ \AA}$ , es muy parecida, aunque algo menor, que la que presenta la primera de Cu en  $(4\times 4)\text{Pb/Cu}(111)$  ( $0.24 \text{ \AA}$ ). Sin embargo, decae con mucha más rapidez hacia el interior del material en el caso de la película de Co, lo que se puede entender en términos de los mayores valores de las constantes elásticas de Co: el deformar planos atómicos de Co cuesta más energía que en el caso de Cu. Sin embargo, la compresión lateral de la capa de Pb en la estructura conmensurada es mayor sobre Co (4.7%) que sobre Cu (2.7%) respecto al valor de Pb volúmico. Ello puede explicar la mayor corrugación de la capa de átomos de Pb sobre capas de Co.

La distribución de los desplazamientos atómicos de cada átomo dentro de la celda unidad es muy similar al caso de  $(4\times 4)/\text{Pb/Cu}(111)$ , con la única excepción del átomo de Pb que ocupa el lugar FCC, que se comentará más adelante. En particular, también aquí se aprecia un efecto de corrugación inversa, pues tanto el átomo de Pb en la posición cima (número 4) como el de Co que tiene debajo muestran desplazamientos apreciables hacia dentro del cristal. Por lo tanto, gran parte de la discusión acerca del modelo estructural de la superficie  $(4\times 4)/\text{Pb/Cu}(111)$  se puede aplicar también al presente caso.

Como ya se hizo notar previamente (apartado 4.3.3), la comparación de las curvas I-V de las reflexiones (10) y (01) de la película 7 MC Co/ $(4\times 4)/\text{Pb/Cu}(111)$  con las de una MC de Pb depositada sobre Co(0001) da un  $R_P$  de 0.27, muy similar aunque no completamente idéntico, como se puede apreciar visualmente en las curvas superiores de la figura 4.14.

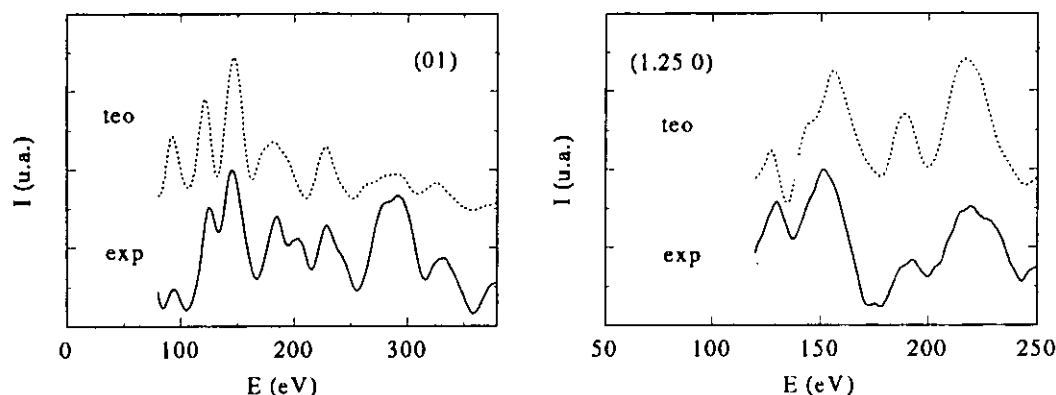


Figura 4.16: Comparación entre las curvas I-V de LEED experimentales y teóricas de la película 7MC Co/ $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$  correspondientes a una reflexión de orden entero, la (01), a la izquierda y otra de orden fraccionario, la  $(\frac{5}{4}0)$ , a la derecha.

Por otra parte, comparando las de esta superficie,  $(4 \times 4)/\text{Pb}/\text{Co}(0001)$ , con las del mismo sustrato  $\text{Co}(0001)$  sin Pb, se obtiene un parecido mucho más acusado, caracterizado por  $R_P = 0.11$ . Esto implica dos aspectos: en primer lugar, las curvas I-V de las reflexiones (10) y (01) están dominadas principalmente por la estructura de las capas de Co; en segundo lugar, esta estructura debe ser similar en ambos casos; esto es, la capa de Pb no distorsiona en gran medida a las capas de Co cuando se deposita sobre un monocristal (0001). Sin embargo, esta capa de surfactante sí es capaz de hacerlo cuando se trata de una película de Co crecida *bajo* ella y *sobre*  $\text{Cu}(111)$ , como demuestra el acuerdo aceptable, pero no perfecto de las reflexiones (10) y (01) de la película 7 MC Co/ $(4 \times 4)/\text{Pb}/\text{Cu}(111)$  y las de 1 MC de Pb depositada sobre  $\text{Co}(0001)$ . Debido a que el parámetro de red lateral de  $\text{Co}(0001)$  es menor que el de  $\text{Cu}(111)$ , la película de Pb se encuentra bajo una mayor compresión sobre el cobalto, por lo que es de esperar una mayor corrugación en la dirección vertical y, al mismo tiempo, un cierto desorden en esta dirección para explicar la pequeña influencia del Pb sobre las curvas de las reflexiones (10) y (01).

El grado satisfactorio de acuerdo entre las curvas de 7 MC Co/ $(4 \times 4)/\text{Pb}/\text{Cu}(111)$  y las de  $\text{Pb}/\text{Co}(0001)$  indica que la secuencia de apilamiento de las capas de Co es la misma y que la diferencia proviene de la corrugación inducida por el Pb. Lo más plausible es pues, que también la película de Pb presente un cierto desorden en este caso y esta razón puede contribuir al valor elevado de algunos de los desplazamientos de los átomos en la capa de Pb como el que ocupa la posición FCC.

En conclusión, del ajuste dinámico de las intensidades de la película de 7 MC de

Co crecida sobre  $(4 \times 4)/\text{Pb}/\text{Cu}(111)$  se puede extraer un modelo estructural similar al de  $(4 \times 4)/\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ , con unas capas muy fuertemente corrugadas en vertical, tanto la de Pb como la primera de la película de Co sobre la que se asienta. Al igual que en el caso del Cu, esta estructura determina el modo de crecimiento que tiene lugar sobre las películas de Co, como se discutirá más adelante (apartado 4.6).

## 4.4 Bicapas Cu/Co sobre Pb/Cu(111)

Hasta este momento se ha estudiado la influencia de la predeposición de una monocapa de Pb en el crecimiento heteroepitáxico de películas muy delgadas de Co sobre Cu(111). Hemos de tener en cuenta que la motivación general de los análisis presentados en este trabajo es la caracterización del crecimiento de estructuras artificiales como superredes, válvulas de espín etc. Para ello no basta con caracterizar la intercara Co/Cu, sino que es necesario también conocer las propiedades estructurales de su recíproca Cu/Co. Por esta razón, de la misma manera que se hizo en el capítulo 2 sin surfactante, se procedió a la fabricación de bicapas Cu/Co/Cu(111), que al incluir una intercara de cada tipo, contienen todos los elementos estructurales presentes en las heteroestructuras de relevancia tecnológica. Al igual que en todas las demás estructuras analizadas en este capítulo, estas bicapas fueron crecidas bajo la acción surfactante de una monocapa de Pb que recubre la superficie del sustrato Cu(111) formando la superestructura  $(4 \times 4)$ .

Hay que señalar en primer lugar que en todas las bicapas fabricadas, tras las deposiciones de Co y de Cu, se observan todos los aspectos reseñados en el apartado 4.3.1 que indican que el proceso de segregación del Pb hacia la superficie es prácticamente completo; esto es, la amplitud de la señal de Auger de baja energía  $\text{Pb}_{94\text{eV}}$  permanece prácticamente constante. Se observa en todo momento un patrón LEED con una superestructura  $(4 \times 4)$  respecto a la superficie original y las imágenes de STM con resolución atómica muestran la corrugación debida a la capa de Pb. Por lo tanto, la presencia en la superficie externa de las bicapas de la práctica totalidad del Pb depositado sobre el sustrato es un hecho confirmado. Es razonable asumir pues, que también se producirá al repetir la deposición alternada de capas de Co y de Cu con el fin de fabricar una superred y que, por tanto, la presencia del surfactante en la superficie externa de la estructura está garantizada. Experimentos preliminares habían dado indicios de este comportamiento [Cam94] y recientemente ha sido verificado en superredes con un elevado número de períodos [Cro98].

A continuación se exponen los resultados de los análisis morfológico y estructural acerca de las bicapas Cu/Co/ $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ .

#### 4.4.1 Morfología

La figura 4.17 contiene dos imágenes de STM correspondientes cada una de ellas a la superficie de una bicapa Cu/Co crecida sobre Cu(111) recubierta por una monocapa de Pb en la estructura (4×4). La imagen a) corresponde a una bicapa formada por 3 MC de Cu depositadas sobre una película de 1.3 MC de Co a su vez crecida sobre la superficie (4×4)Pb/Cu(111). La imagen b) muestra la superficie de una bicapa que difiere de la anterior en el espesor de la capa de Co; en este caso son 2.7 MC.

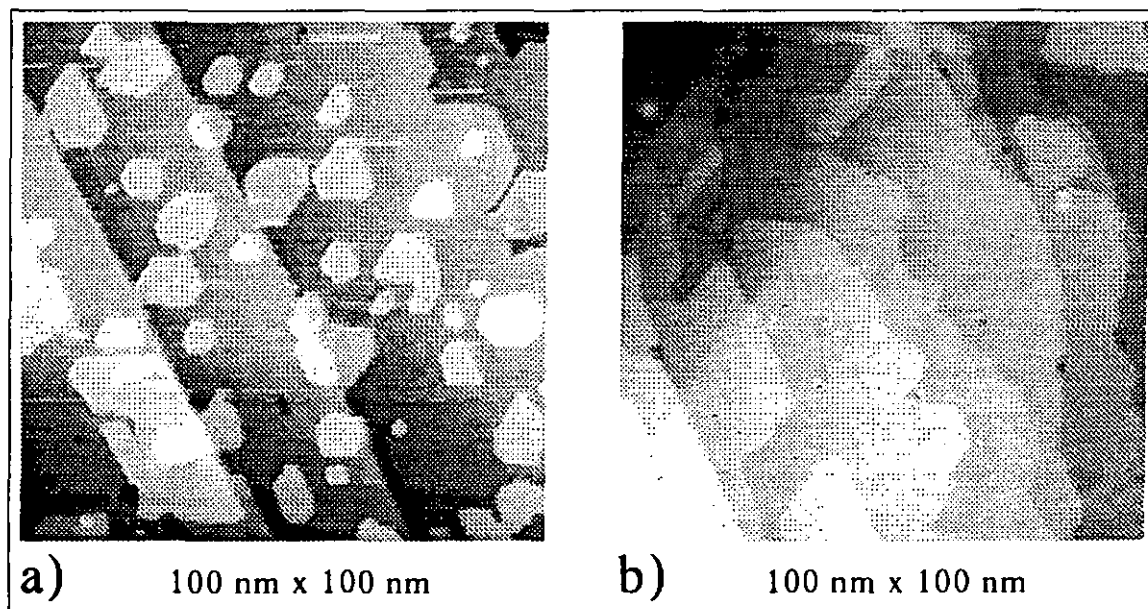


Figura 4.17: Imágenes de túnel correspondientes a dos bicapas Cu/Co crecidas sobre la superficie (4×4)Pb/Cu(111): (a) 3 MC Cu/1.3 MC Co/Pb/Cu(111), (b) 3 MC Cu/2.7 MC Co/Pb/Cu(111). Las imágenes tienen un tamaño de 1000 Å.

Se puede apreciar en la figura 4.17 que la superficie de las bicapas presenta una rugosidad muy reducida. En la imagen a) son visibles únicamente dos niveles atómicos en cada terraza, el primero corresponde a una capa completa y el segundo a islas de altura monoatómica nucleadas sobre la anterior. El escalón que atraviesa la parte central de la figura se ha formado seguramente tras la deposición de Cu, pues pasa por encima de islas claramente reconocibles. La causa más probable es un impacto de la punta del STM, de acuerdo al mecanismo propuesto por Chambliss y Wilson [Chm91]. De esa forma, la mayor parte de la imagen correspondería originalmente a una sola terraza, de una anchura mayor que 500 Å.

En la imagen b), por el contrario, no se observan islas sobre las terrazas. Éstas son

más pequeñas que en la imagen anterior, entre 100 y 300 Å, por lo que es razonable suponer que los átomos de Cu han tenido tiempo de llegar a los bordes de los escalones e incorporarse ahí, procediendo el crecimiento por propagación de escalones y sin nucleación de islas.

A partir de los datos sobre la morfología de las superficies de las bicapas, podemos concluir que el surfactante produce unas intercaras de una rugosidad mínima, pues las superficies expuestas presentan uno o a lo sumo dos niveles al descubierto. El crecimiento procede de forma capa a capa, bien sea por nucleación de islas bidimensionales o, en el caso de terrazas suficientemente pequeñas, por propagación de los escalones previamente presentes.

El hecho de que el modo de crecimiento sea capa a capa es de fundamental importancia para las propiedades de las heteroestructuras fabricadas en esas condiciones. Esto garantiza unas intercaras bien definidas, con una zona de transición entre los dos materiales de un espesor de una monocapa. A su vez, esto produce una gran homogeneidad en los espesores de las capas y es de esperar que permita la observación de fenómenos como el OMC (capítulo 1), que requieren una perfección estructural en la escala atómica. Hay que recordar que en el caso de fabricar las heteroestructuras Co/Cu sobre Cu(111) sin el uso de un surfactante, la morfología observada viene determinada por la ausencia de transporte entre capas. Si la movilidad atómica sobre las terrazas no es lo suficientemente elevada para crecer por propagación de escalones, se obtiene una distribución de Poisson de niveles expuestos. Este es el caso habitual en la deposición de Co sobre Cu(111) a temperatura ambiente y la causa de las mediocres propiedades magnéticas de las heteroestructuras Co/Cu crecidas sobre Cu(111) sin surfactante [Cam96]. La perfección de las intercaras que proporciona la capa de Pb predepositada favorece la anisotropía magnética perpendicular y la posibilidad de un acoplamiento antiferromagnético completo [Cam96].

#### 4.4.2 Estructura

En la figura 4.18 se muestran las curvas I-V de LEED de las reflexiones (10) y (01) medidas en varias bicapas Cu/Co crecidas sobre (4×4)Pb/Cu(111). Dichas bicapas difieren en el espesor de la película de Co confinada entre el sustrato y una capa de cobre de 3 MC de espesor en todos los casos. Así, se fabricaron tres heteroestructuras con espesores de Co iguales a 1.3, 2.7 y 7 MC, respectivamente, cuyas curvas I-V se representan en la figura 4.18 ordenadas de abajo a arriba según espesores crecientes. Las curvas inferiores corresponden a las reflexiones (10) y (01) de (4×4)Pb/Cu(111) y se han incluido con fines de comparación.

Esta figura refleja también una evolución desde una simetría ternaria (reflexiones (10) y (01) muy distintas) para pequeños recubrimientos de Co, con curvas muy similares a las de (4×4)Pb/Cu(111), hasta una simetría de orden seis para el mayor espesor

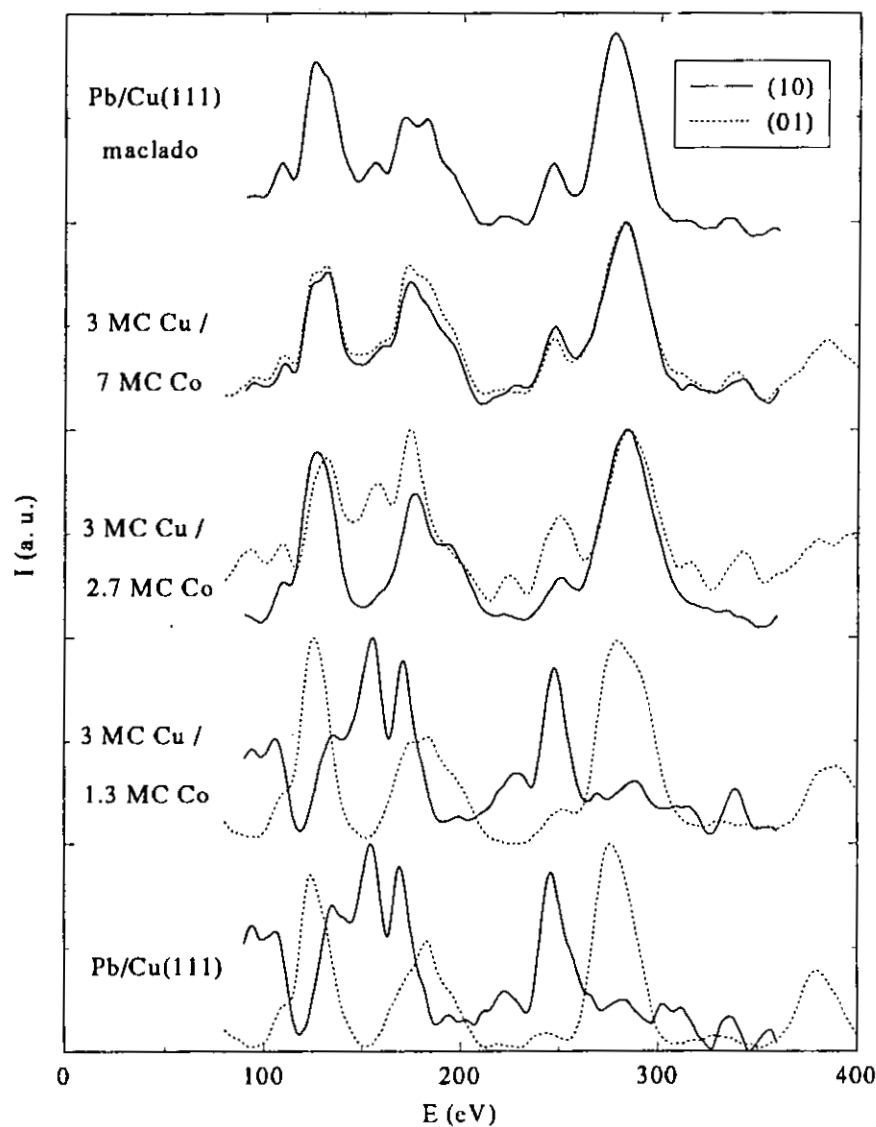


Figura 4.18: Curvas I-V correspondientes a las reflexiones (10) y (01) de bicapas formadas por 3 MC de Cu depositadas sobre películas de espesores crecientes de Co crecidas a su vez sobre la superficie  $(4 \times 4)\text{Pb/Cu}(111)$ . Se incluyen en la parte inferior, las curvas del sustrato Cu(111) precubierto con el Pb en la estructura  $(4 \times 4)$  y, en la superior, las de un hipotético cristal maclado  $(4 \times 4)\text{Pb/Cu}(111)$ .

de Co (7 MC), en el que ambas curvas prácticamente coinciden: el valor de  $R_P$  entre ellas es 0.10. En el caso intermedio, 2.7 MC de Co, las reflexiones (10) y (01) difieren moderadamente en las alturas relativas de las estructuras que conforman las curvas, pero se puede apreciar que éstas son básicamente las mismas como confirma el valor del factor de Pendry entre ellas 0.36, que, como es bien sabido, da más importancia a las posiciones de los máximos, mínimos y otras estructuras que a sus intensidades absolutas.

La bicapa 3MC Cu/7MC Co/Pb(Cu111), que contiene la película de Co más gruesa, presenta unas curvas I-V muy distintas a las de una estructura HCP (ver, por ejemplo, la curva superior de la figura 4.14). Su simetría de orden 6 y la experiencia con las bicapas de espesores similares crecidas sin surfactante (capítulo 2.3) hacen pensar que la estructura de la película de Cu en ese caso debe ser la FCC *maclada*, con participación igual de las dos secuencias de apilamiento. La curva superior de la figura 4.18 confirma esta impresión. Al igual que en las bicapas sin surfactante, se han simulado las curvas (10) (equivalentes a la (01) por simetría) de un cristal hipotético Cu(111) maclado por medio de la suma de las (10) y (01) de Cu(111) recubierto por Pb en la estructura (4×4).<sup>2</sup> Debido al espesor de la película de Cu en las bicapas (3 MC), si éstas siguen la secuencia de apilamiento FCC, forman junto con las dos más externas de Co un total de 5 capas con esa secuencia, por lo que la superficie tendrá la estructura FCC desde el punto de vista de LEED. Hay que tener en cuenta además que la capa de Pb reduce su profundidad de análisis en lo que a las de Cu y Co se refiere.

A continuación, en vista de este análisis, se procedió al ajuste de las curvas I-V de las bicapas crecidas con surfactante por medio de combinaciones lineales de curvas de referencia, según el procedimiento descrito en el apartado 4.3.3. En base a los razonamientos expuestos en el párrafo anterior, se tomaron como referencias las curvas de las reflexiones (01) y (10) de (4×4)Pb/Cu(111) y se procedió a añadir a cada una de ellas una proporción creciente de la otra desde el 0 hasta el 100% en pasos de un 5%, de manera que una estructura con contribuciones idénticas de ambas maclas FCC corresponde a un valor del 50%.

En la tabla 4.4 se muestran los resultados de los ajustes por combinaciones lineales. Se da la fracción de la macla FCC con secuencia de apilamiento distinta a la del sustrato que es necesario introducir en las curvas (10) y (01) para conseguir el mejor ajuste, caracterizado por el valor mínimo de  $R_P$ , que se indica asimismo. Los límites de error se han estimado por medio de la varianza del factor de Pendry según la ecuación A.15.

<sup>2</sup>Al realizar la suma de las intensidades de las reflexiones (10) y (01), se tuvieron en cuenta sus intensidades relativas experimentales, que no corresponden en general a las representadas en figuras como la 4.14. En éstas, se escalan las alturas de las curvas para que todas tengan la misma extensión en vertical.



3MC Cu/ X Co/(4×4)Pb/Cu(111)				
X (MC)	0	1.3	2.7	7
Fracción macla (c.l.) (%)	0	$5^{+15}_{-5}$	$65 \pm 20$	$55^{+10}_{-20}$
$R_P$ (c.l.)	0	0.25	0.25	0.22

Tabla 4.4: Fracciones de la macla FCC contraria a la secuencia del sustrato en bicapas Cu/Co/(4×4)Pb/Cu(111) con películas de Co de espesores crecientes. El espesor de la película de Cu es de 3 MC en todos los casos.

## Discusión

Se aprecian en la tabla 4.4 unos valores de  $R_P$  bastante pequeños, inferiores siempre a 0.25, lo que indica también en este caso la validez del método de ajuste por combinaciones lineales y de los modelos de base, las dos maclas FCC, para la descripción de la estructura de las películas de Cu que recubren a las de Co. En el caso de la bicapa 3MC Cu/2.7MC Co/(4×4)Pb/Cu(111), el grado de acuerdo ( $R_P = 0.25$ ) puede ser valorado visualmente en la figura 4.19 para las curvas I-V de las reflexiones (10) y (01). Se aprecia una concordancia muy buena, teniendo en cuenta que se trata del ajuste menos favorable de los tres realizados, de acuerdo a los valores de  $R_P$ .

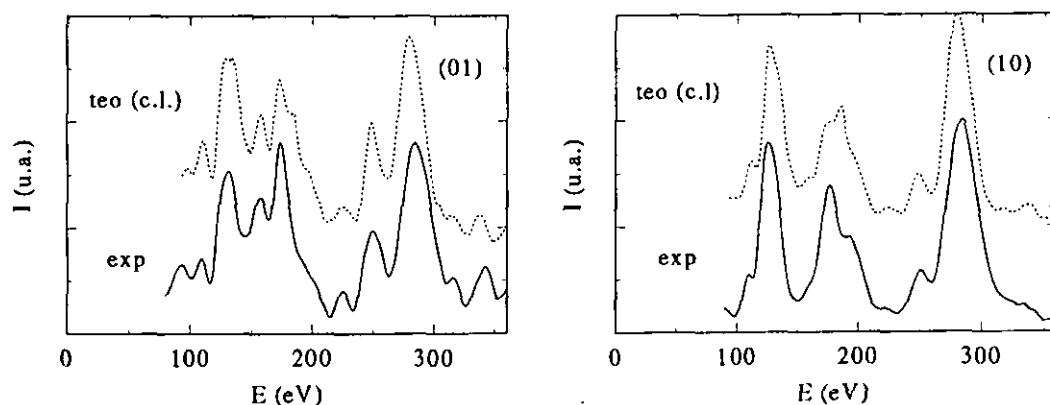


Figura 4.19: Comparación entre las curvas I-V de LEED experimentales de la bicapa 3MC Cu/2.7MC Co/(4×4)Pb/Cu(111) y las obtenidas por combinaciones lineales de las curvas de (4×4)Pb/Cu(111) representando la presencia de maclas FCC en las películas. A la izquierda se muestran las correspondientes a la reflexión (01) y a la derecha las de la (10). El valor del mejor ajuste viene caracterizado por  $R_P = 0.25$  y contiene un 65% de la macla contraria a la secuencia de apilamiento del sustrato (ver tabla 4.4).

Se puede ver en la tabla que la bicapa con el menor espesor de Co (1.3 MC) tiene

sólo la contribución de la secuencia FCC que sigue la del sustrato. Esto confirma el hecho de que las películas de Co de esos espesores presentan esa misma estructura. Es lo que sucedía en el caso sin surfactante, tanto para películas delgadas de Co como para las bicapas crecidas sobre ellas (apartado 2.3.1).

Por el contrario, la bicapa de mayor espesor de Co (7 MC), presenta una composición muy próxima al 50% de ambas maclas, como cabe esperar del crecimiento de una estructura FCC sobre un sustrato HCP en el que estén presentes por igual las dos terminaciones posibles (en A o en B) de la estructura ABABAB... Esto viene confirmado además por la práctica igualdad de las curvas (10) y (01), también en cuanto a las alturas relativas se refiere. El ajuste de esta bicapa, está caracterizado adicionalmente por el mejor de los valores de  $R_P$ , lo que confirma plenamente la validez del modelo estructural.

En el caso de la bicapa con la película de Co de espesor intermedio (2.7 MC) se obtiene una contribución de un  $(65 \pm 20)\%$  de la macla FCC con secuencia opuesta a la del sustrato. Con las debidas precauciones por el hecho de que una proporción del 50% no está fuera del margen de error, este resultado vendría a confirmar elegantemente el hecho de que la tercera capa de Co, de la que hay un 70% en ésta película, ha realizado ya mayoritariamente una falta de apilamiento sobre la segunda respecto de la estructura FCC. En el caso del crecimiento sobre la superficie limpia Cu(111), en el apartado 2.2.3 se llegó a una conclusión similar. El razonamiento anterior presupone que el Cu crece sobre el Co bajo la capa de Pb con la misma estructura que en ausencia de ella, esto es, con la secuencia FCC determinada por la continuación local de la de las dos últimas capas de Co sobre las que se asienta el Cu. Éste fue el resultado obtenido en los capítulos 2 y 3.

A este respecto cabe señalar que un hipotético cambio en la secuencia de apilamiento de las capas de Co inducido por el Cu que las recubre no tendría, en primera aproximación, influencia sobre el resultado anterior, en el caso de producirse bajo el surfactante de la misma manera que sin él (apartado 2.3.2). La razón es que éste afectaría por igual a ambas secuencias de apilamiento, con lo que la proporción entre ambas se mantendría. La posibilidad de detectar este cambio mediante LEED es prácticamente nula incluso realizando los análisis con la teoría dinámica, debido a la presencia de la capa de Pb que reduce la penetración efectiva de los electrones en las capas de Cu y Co.

Estos resultados permiten entender el efecto de supresión del maclado en las capas de Cu crecidas sobre películas Co/Cu(111) producido por el Pb predepositado sobre el sustrato [Cam94]. En efecto, las películas de Co de espesores de hasta 2 MC [Cam] tienen muy mayoritariamente la misma secuencia de apilamiento del sustrato y crecen con una rugosidad mínima hasta completarse. Por ello, las películas de Cu que se depositen sobre ellas presentan también muy predominantemente esa única secuencia FCC de las dos posibles. Es de destacar la diferencia frente al caso de deposición sin

surfactante. En éste, para la misma cantidad total de Co depositado, la presencia de regiones descubiertas del sustrato [Fig96] y el comienzo del crecimiento tridimensional a partir del tercer nivel [Fig94a, Fig95b] producen un frente de crecimiento más ancho en las películas Co/Cu(111). Esto, unido al comienzo de la transición masiva hacia la estructura HCP, hace que las películas de Cu que crecen sobre ellas aparezcan totalmente macladas [Cam94].

De acuerdo a los resultados aquí presentados, este efecto tiene lugar para espesores de Co inferiores o iguales a 2 MC. Para que se observara con espesores mayores, se debería dar una combinación de circunstancias. En primer lugar, la transición FCC-HCP debe producirse de manera abrupta, esto es, una determinada capa *completa* se asentaría formando una falta de apilamiento sobre la inmediatamente inferior y a partir de ahí el cambio sería irreversible. En segundo lugar, se deben depositar con gran precisión un número entero de monocapas de Co. Y en tercer lugar, este espesor debe ser muy homogéneo lateralmente sobre la muestra. A pesar de que el cobalto crece capa a capa sobre Cu(111) en presencia de Pb, las condiciones segunda y tercera son muy difíciles de verificar con el grado de exactitud necesaria. En cuanto a la primera, el método de ajuste aquí empleado es insuficiente para establecer con precisión la forma exacta de la transición estructural de las películas de Co. El resultado experimental de la bicapa sobre la película de 7 MC de Co confirma la presencia por igual de las dos maclas, probablemente debido a una combinación de las razones anteriores, mientras que el de la bicapa sobre 2.7 MC de Co apunta, con las reservas antes mencionadas, a la validez del modelo estructural propuesto.

## 4.5 Homoepitaxia sobre Cu(111) con y sin surfactante

A la vista de los resultados anteriores sobre la heteroepitaxia de Co sobre Cu(111) en presencia de Pb como surfactante, resulta interesante considerar también el efecto del Pb en el caso de la *homoepitaxia*, esto es, el crecimiento de Cu sobre Cu(111).

El crecimiento homoepitáxico se puede considerar un *sistema modelo* para el estudio del crecimiento cristalino, pues en él se manifiestan los procesos *cinéticos* sin las complicaciones termodinámicas asociadas a la presencia de dos elementos diferentes: distintas energías de superficie e intercara, distintos parámetros de red, etc. Los procesos cinéticos son de fundamental importancia en el crecimiento epitáxico, pues los experimentos de deposición desde la fase vapor suelen realizarse en condiciones de muy grande sobresaturación, esto es, muy fuera del equilibrio. Un estudio detallado de los fenómenos que tienen lugar en la homoepitaxia es muy importante para, de estos sistemas relativamente simples, extraer conclusiones aplicables al más complejo, pero también más útil, crecimiento heteroepitáxico.

En el sistema que nos ocupa, es de esperar que el crecimiento homoepitáxico sobre Cu(111) en presencia de Pb sea comparable en muchos aspectos al caso heteroepitáxico, dada la similitud entre el cobalto y el cobre. Pruebas de ello son, por ejemplo, las estructuras análogas que forma el Pb sobre las capas compactas de ambos elementos, como indica la misma simetría ( $4 \times 4$ ) de los patrones de difracción sobre Cu(111), Co(0001) y películas epitáxicas Co/Cu(111) o los similares comportamientos de segregación superficial de Pb a través de las capas de ambos elementos.

Por los argumentos anteriores, el estudio de la homoepitaxia Cu/Cu(111) debe presentar características más simples que nos permitan entender, al menos en parte, la acción del Pb como surfactante en la superficie Cu(111) y, por otro lado, que la información obtenida pueda ser aplicada a los procesos que tienen lugar en la heteroepitaxia, que es el caso importante de cara a las aplicaciones: fabricación de películas delgadas, superredes etc.

Los apartados siguientes se ocupan del crecimiento en el sistema Cu/Cu(111) con y sin Pb como surfactante. Se ha utilizado en estos estudios el STM como principal técnica de análisis, pues la morfología de las películas es, obviamente, el aspecto relevante en el caso de la homoepitaxia.

#### 4.5.1 Morfología sin surfactante: Cu/Cu(111)

Se exponen primeramente los principales resultados acerca del crecimiento homoepitáxico sobre la superficie Cu(111) en ausencia de surfactante, con la finalidad obvia de poder contrastar los resultados posteriores cuando el sustrato esté recubierto de plomo. Es de destacar el hecho de que, a pesar de que existen varios estudios acerca de este sistema por técnicas de difracción sensibles a la superficie [Mey90, Hen93, Das94, Wul96], no hemos encontrado ninguno por medio de STM ni de ninguna otra técnica en el espacio real. Los resultados presentados en este apartado son por tanto, también novedosos.

Al igual que en el caso del crecimiento de Co, el estudio morfológico de la homoepitaxia comenzará con la deposición de pequeñas cantidades de material, con el fin de estudiar los primeros estadios de la nucleación. La figura 4.20a corresponde a una evaporación de 0.6 MC de Cu sobre el sustrato Cu(111) limpio. La primera observación es la ausencia completa de islas nucleadas sobre las terrazas del sustrato. La única diferencia de esta imagen respecto a las representativas del sustrato limpio reside en la forma de los escalones, que en éste eran rectos, siguiendo las direcciones de simetría del cristal. Tras la deposición de Cu se han hecho considerablemente más rugosos, lo que indica una reducción en la movilidad de los adátomos de Cu a lo largo de los escalones. Ésta es aún suficiente para evitar la formación de islas ramificadas en contacto con el escalón, como se observa, por ejemplo, en el sistema Au/Ru(0001) [Hwa91]. La morfología de la figura 4.20a indica que seguramente sea aún eficaz la difusión a lo largo de los escalones pero esté significativamente dificultado el cruce de "kinks" por

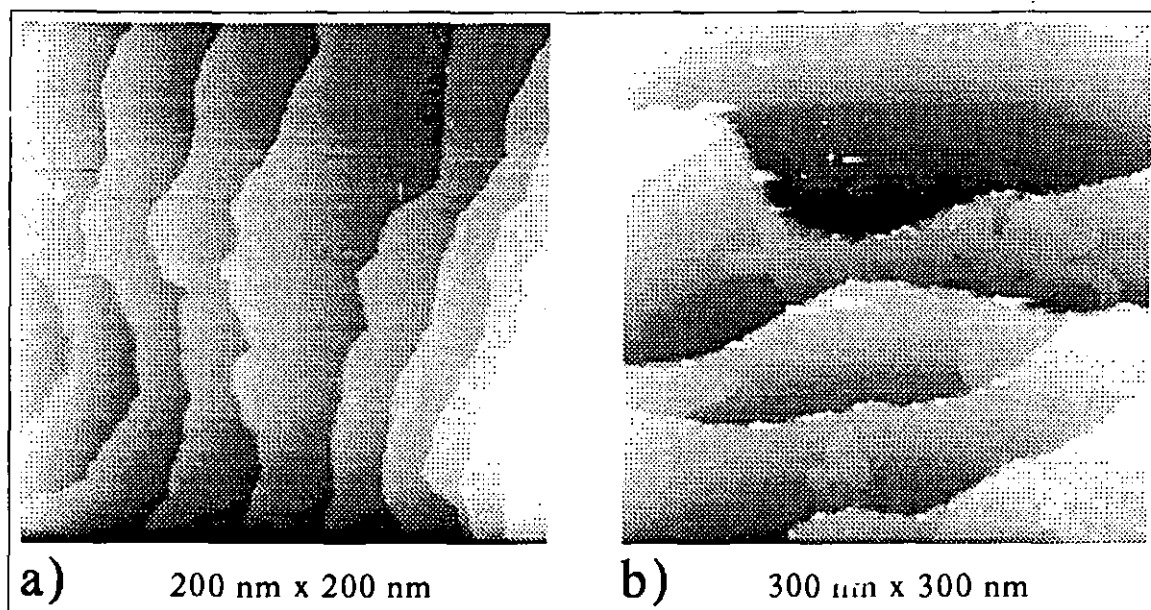


Figura 4.20: Imágenes de túnel correspondientes a una deposición de 0.6 MC de Cu sobre la superficie limpia Cu(111). La imagen (a) tiene un tamaño de 2000 Å y muestra una zona con escalones aproximadamente equiespaciados unos 200 Å. No se observa la formación de islas sobre las terrazas y sí una cierta rugosidad en los bordes de los escalones. La imagen (b), de 3000 Å de lado, muestra formación de islas en los lugares donde las terrazas se hacen más estrechas.

una barrera energética. Este aspecto se profundizará en la discusión (apartado 4.5.3).

La no formación de islas sobre las terrazas se debe a la gran movilidad de los adátomos de Cu sobre Cu(111). En efecto, la imagen 4.20a muestra una zona de la superficie en la que las terrazas son relativamente estrechas, alrededor de 200 Å en media. Si la movilidad de Cu/Cu(111) es tal que la *longitud de difusión* de un adátomo sobre la superficie es *mayor* que la distancia promedio entre los escalones del sustrato, en ese caso no se formarán islas sobre las terrazas. Se entiende por longitud de difusión la distancia media que es capaz de recorrer el adátomo sobre la superficie antes de encontrarse con otros para nuclear una isla o bien para incorporarse a una isla ya formada. Por el contrario, si todos los adátomos tienen tiempo suficiente para, en el transcurso de su movimiento aleatorio, alcanzar el borde inferior de los escalones y allí permanecen ligados debido al mayor grado de coordinación, entonces no tendrá lugar la formación de islas, tal como se observa en la imagen 4.20a.

Se puede observar la formación de islas de Cu, de altura monoatómica, en regiones como la mostrada en la figura 4.20b en las que concurren una serie de características

especiales. Se trata de zonas en las que las terrazas, en otros lugares más extensas, sufren un estrechamiento. En este caso, además, las terrazas están separadas por escalones de alturas multiatómicas, hecho poco habitual que puede provenir de limitaciones en la cinética del movimiento de escalones durante el tratamiento térmico para la restauración del daño producido por el proceso de pulido del cristal. En las mencionadas zonas estrechas se produce un elevado gradiente en la concentración de adátomos y el material que se ha depositado en las partes anchas de las terrazas se concentra y tiene lugar la formación de islas a partir de la parte inferior de los escalones. El hecho de que los escalones sean multiatómicos parece dificultar la adhesión de los adátomos a su parte inferior, pues no se aprecia decoración de los mismos en las partes anchas de las terrazas.

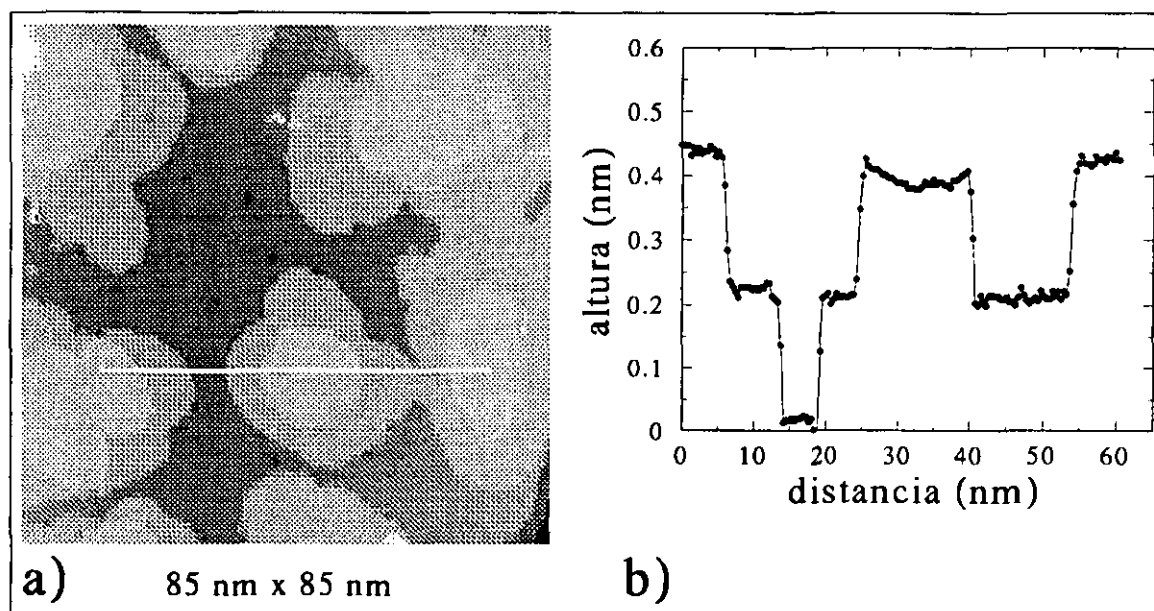


Figura 4.21: a) Imagen de túnel correspondiente a una deposición de 0.6 MC de Cu sobre una terraza extensa de la superficie limpia Cu(111). La imagen tiene un tamaño de 850 Å. Las islas formadas sobre el sustrato contienen 0.4 MC de Cu y las formadas sobre ese nivel, 0.2 MC. b) Perfil topográfico sobre la línea dibujada en a).

La gran movilidad de los adátomos de Cu sobre Cu(111) a temperatura ambiente explica el hecho de que, en zonas de la superficie en las que las anchuras típicas de las terrazas son menores que la longitud de difusión de los adátomos, no se produzca nucleación bidimensional de islas y el crecimiento proceda por “propagación de escalones”, con la posible excepción de las regiones con las características de la figu-

ra 4.20b. Solamente en terrazas excepcionalmente grandes se observa este fenómeno. La figura 4.21 nos muestra un ejemplo de ello. Corresponde a un recubrimiento nominalmente igual al anterior, 0.6 MC, y se ha tomado sobre una terraza de alrededor de 1000 Å de extensión. Se aprecia en la imagen la formación de islas de Cu de altura monoatómica sobre el sustrato. Se ven muy pocas de ellas y se puede estimar su densidad en aproximadamente  $5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ . Resulta instructivo comparar con las imágenes características de la deposición de Co en Cu(111) en iguales condiciones tales como la figura 2.1a, en las que la densidad de islas es un orden de magnitud mayor. El reducido número de islas en el caso de la homoepitaxia apunta de nuevo a una pequeña barrera para la difusión de adátomos de Cu sobre las terrazas de Cu(111).

En la figura 4.21 se puede apreciar otro aspecto importante. Se trata de un recubrimiento aún en el rango submonocapa, 0.6 MC, a pesar de lo cual, en todas las islas nucleadas sobre el sustrato ha comenzado ya la formación del segundo nivel atómico. De hecho se determina a partir de dicha imagen una población de 0.2 MC en el segundo nivel sobre 0.4 MC en el primero. Es claro pues, que nos encontramos con una población significativa del segundo nivel atómico bastante antes de que se haya producido la completitud del primero. Esto indica que en las terrazas lo suficientemente extensas para que el crecimiento no pueda tener lugar por "propagación de escalones", el modo de crecimiento no puede ser del tipo "capa a capa". Por el contrario, debe corresponder a un modo de crecimiento tridimensional similar al del sistema Co/Cu(111), si bien en este caso tiene lugar a recubrimientos más elevados, pues el cobalto crece inicialmente en bicapas [Fig95b].

El modo de crecimiento tridimensional queda plenamente confirmado por medio de imágenes de túnel correspondientes a deposiciones de mayores cantidades de Cu, como la que se muestra en la figura 4.22a. Se trata de una deposición de 5 MC de Cu sobre Cu(111) a temperatura ambiente. Se aprecian en ella formaciones de tipo piramidal en las que las islas de un determinado nivel se asientan sobre las del nivel inmediatamente inferior. Ello lleva a que se encuentren simultáneamente expuestos múltiples niveles separados por escalones monoatómicos (como muestra el perfil 4.22b) dentro de los límites de cada terraza original del sustrato. El aspecto de esta imagen es muy similar al del caso heteroepitáxico mostrado en la figura 2.1b, en el que la distribución de niveles expuestos sigue una forma poissoniana. Otro aspecto destacable de la figura 4.22a es la forma hexagonal de las formaciones visibles. Ello se debe a la misma razón propuesta para los experimentos de recubrimientos inferiores (figura 4.20): debe existir a temperatura ambiente una limitación cinética al cruce de "kinks" por parte de los átomos de Cu y no tanto al movimiento de éstos a lo largo de los escalones, pues las islas tienen formas hexagonales bien definidas.

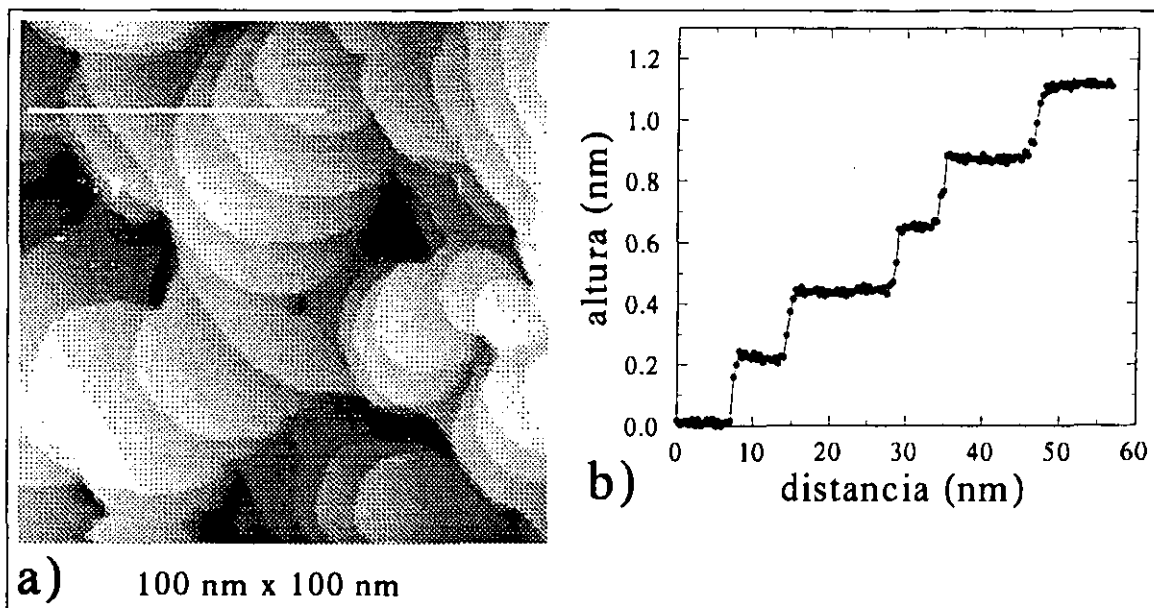


Figura 4.22: a) Imagen de túnel correspondiente a una deposición de 5 MC de Cu sobre la superficie limpia Cu(111). La imagen tiene un tamaño de 1000 Å. b) Perfil topográfico a lo largo de la línea marcada en a).

#### 4.5.2 Morfología con surfactante: Cu/(4×4)Pb/Cu(111)

En esta sección se estudia cómo la presencia de una capa de Pb en la estructura (4×4) recubriendo el sustrato Cu(111) influye en el crecimiento homoepitáxico sobre dicha superficie.

De nuevo la estrategia consiste en estudiar por medio de la microscopía túnel la morfología de depósitos de cantidades crecientes de Cu con el fin de obtener información sobre los procesos de nucleación, coalescencia de islas y crecimiento de las capas.

La figura 4.23 contiene una imagen representativa de una deposición de 0.4 MC de Cu sobre la superficie (4×4)Pb/Cu(111). Se trata del menor de los recubrimientos analizados. El patrón de LEED tras la deposición es prácticamente indistinguible del de la superficie original, (4×4)Pb/Cu(111), a salvo de un pequeño ensanchamiento de los máximos de difracción y un ligero aumento de la intensidad difusa. Se puede apreciar claramente en la imagen la formación de islas sobre las terrazas. La altura de las islas corresponde a una distancia interplanar de Cu(111), como muestra el perfil que acompaña a la imagen. Las islas son, por lo tanto, de Cu y de altura monoatómica.

La densidad de islas en la imagen 4.23 vale  $1.2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ . Este número ha aumentado, por tanto, en más de un orden de magnitud con respecto a la deposición



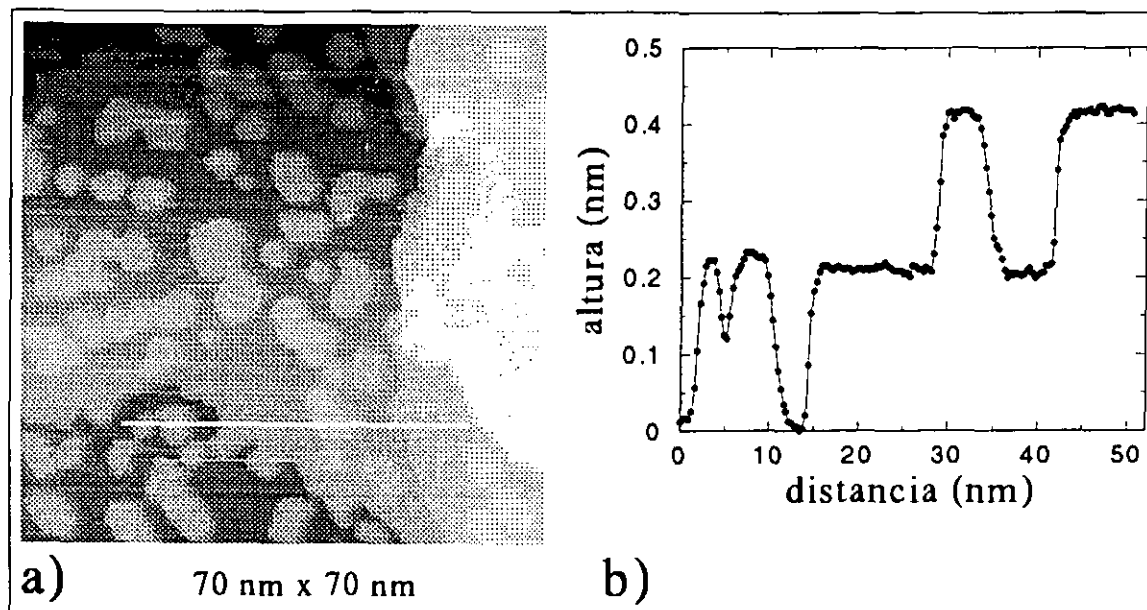


Figura 4.23: Imagen de túnel correspondiente a una deposición de 0.4 MC de Cu sobre la superficie  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ . La imagen tiene un tamaño de 700 Å. A la derecha se muestra el perfil topográfico a lo largo de la línea señalada en la imagen.

sobre la superficie limpia. También se aprecia en la imagen la ausencia de población significativa del segundo nivel atómico, esto es, para este recubrimiento no han nucleado islas sobre las formadas directamente sobre la superficie de partida. Un último aspecto destacable de la figura 4.23 es la existencia de una zona de depleción en los alrededores de los escalones, es decir, una región en la que la densidad de nucleación es considerablemente menor que en las zonas del centro de las terrazas, alejadas por tanto de los escalones.

La figura 4.24a muestra una imagen correspondiente a un recubrimiento superior, 0.6 MC. Es interesante compararla con la figura 4.21, que corresponde a una cantidad igual depositada sin surfactante. Se aprecia en la figura 4.24a que se trata de un recubrimiento muy próximo a la percolación o coalescencia de las islas del primer nivel sobre el sustrato original, a diferencia del caso sin surfactante. En presencia de la monocapa de Pb no hay población en segundo nivel atómico, esto es, para una cantidad de 0.6 MC de Cu depositado no se ha producido la formación de islas encima de las que nuclearon directamente sobre el sustrato.

La imagen que se muestra en la figura 4.24b corresponde a un recubrimiento de 5 MC y en ella se puede apreciar de nuevo una gran diferencia respecto al caso sin

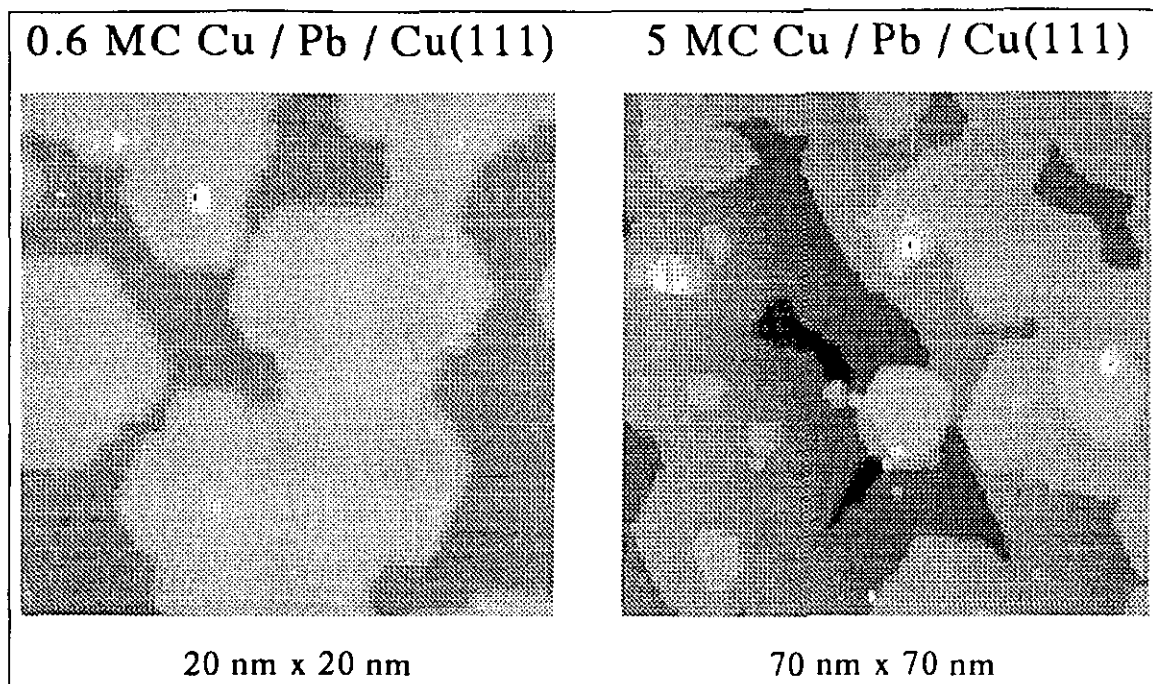


Figura 4.24: Imágenes de túnel correspondientes a deposiciones de a) 0.6 MC y b) 5 MC de Cu sobre la superficie  $(4\times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ . Las imágenes tienen un tamaño de 200 y 700 Å, respectivamente.

surfactante (ver figura 4.22a). Ahora la morfología de la superficie es mucho más suave, pues el número de niveles atómicos expuestos en cada terraza es dos o tres a lo sumo. Esta distribución de niveles es muy distinta de la de la figura 4.22a y mucho más parecida a la que presentan las películas de Co de espesores mayores que 1.5 MC crecidas sobre Cu(111) con la ayuda de Pb como surfactante (ver figura 4.13).

La conclusión a partir de las imágenes es pues, inmediata: La capa de Pb hace que el Cu crezca de forma “capa a capa” por nucleación bidimensional sobre la superficie Cu(111). A diferencia de la actuación del Pb en el caso heteroepitáxico Co/Pb/Cu(111), este modo de crecimiento se da desde el principio de la deposición de Cu, es decir, desde la primera monocapa, lo que se debe al hecho de que todas las islas son de altura monoatómica en el caso homoepitáxico. El modo de crecimiento está confirmado por medidas de la intensidad difractada de átomos de helio (TEAS) [Cam98a].

### Movilidad de islas de Cu con surfactante

Con el fin de obtener información sobre la difusión de Cu en presencia de surfactante, se procedió a realizar el siguiente experimento.

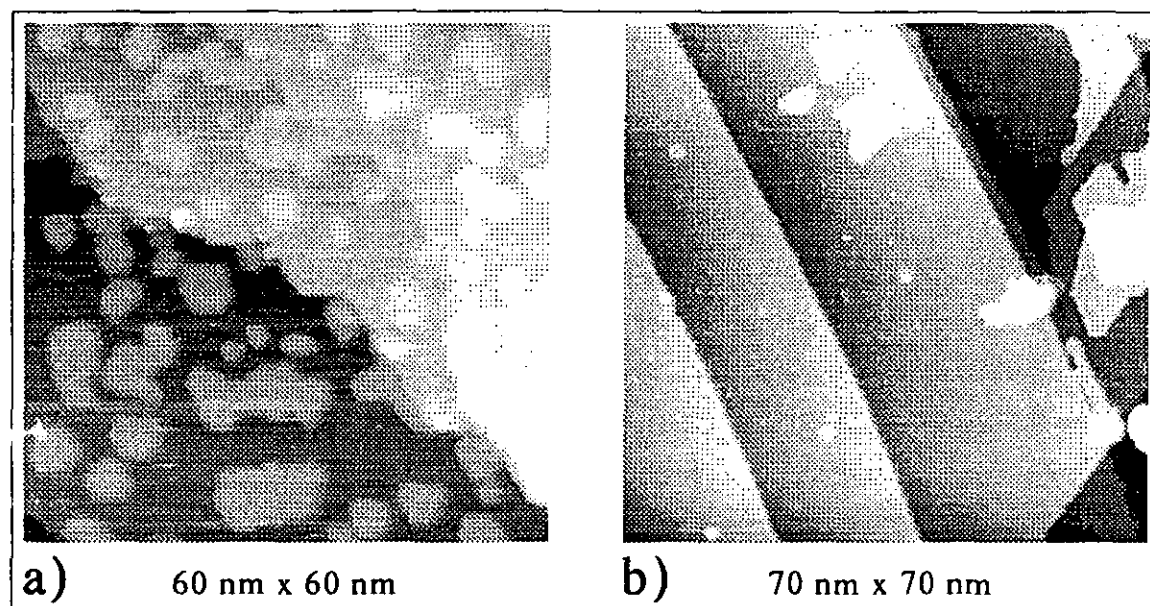


Figura 4.25: Imágenes de túnel de 0.4 MC Cu sobre (4×4)Pb/Cu(111): (a) tras su evaporación a temperatura ambiente; (b) tras un recocido a 500 K de un minuto de duración.

Se preparó una superficie con un máximo de islas por crecimiento homoepitáxico, para lo que se necesita un recubrimiento próximo a un número semientero de monocapas. Se eligieron, por tanto, 0.4 MC, que fueron depositadas a temperatura ambiente sobre Cu(111) precubierto por 1 MC de Pb. Tras la deposición del Cu, la superficie mostraba un aspecto como el de la figura 4.25a. A continuación se elevó la temperatura de la muestra a 500 K durante 1 min para posteriormente dejarla enfriar hasta la temperatura ambiente. Tras el proceso, la muestra fue transferida de nuevo al STM para estudiar su morfología. El resultado se muestra en la figura 4.25b. Se aprecia cómo la densidad de islas se ha reducido enormemente, desde  $1.4 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$  antes hasta  $2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$  (como máximo) después del recocido. Las terrazas aparecen ahora en gran medida libres de islas de Cu. Además, los bordes de los escalones se han hecho mucho más rectos después del recocido, siguiendo las direcciones de simetría del sustrato.

Puesto que el crecimiento de Cu sobre (4×4)Pb/Cu(111) procede en el modo capa a capa (sección 4.5), la morfología superficial es una función periódica de la canti-

dad de material depositado con un período de 1 MC. Por ello, se espera un comportamiento similar al del experimento anterior en el caso de recubrimientos superiores. La figura 4.26 muestra el mismo experimento realizado sobre la superficie de 5 MC Cu/(4×4)Pb/Cu(111). Se aprecia de nuevo la disolución de las islas y el alineamiento de los escalones como consecuencia del recocido a 500 K.

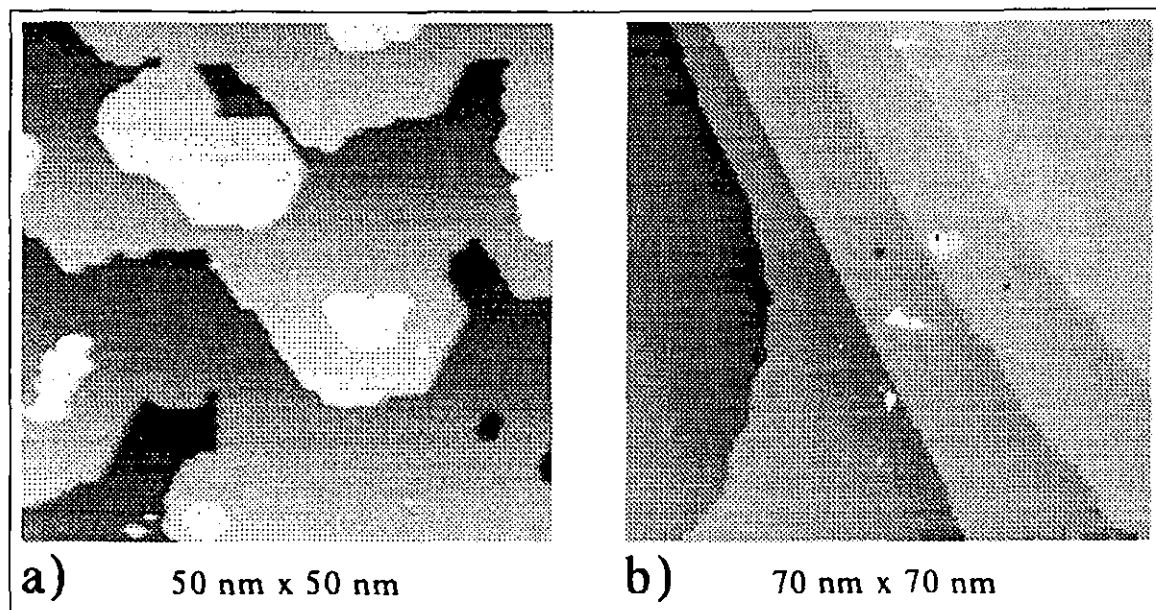


Figura 4.26: Imágenes de túnel de 5 MC Cu sobre (4×4)Pb/Cu(111): (a) tras su evaporación a temperatura ambiente; (b) tras un recocido a 500 K de un minuto de duración.

Estas observaciones implican que las islas se han desintegrado en gran medida por el efecto de la elevación de temperatura. Los átomos de los bordes han adquirido energía térmica suficiente para desprenderse de las islas y difundirse por las terrazas hasta llegar a los escalones del sustrato, o bien a otras islas más grandes, que crecen a costa de las pequeñas, proceso conocido como “Ostwald ripening”.

Es de destacar que durante el proceso, la temperatura fue inferior en todo momento a la temperatura de fusión de una monocapa de Pb adsorbida sobre Cu(111), que asciende al menos a 600 K[Mue97]. A lo largo de todo el proceso se puede observar en el patrón de difracción la superestructura (4×4), lo que indica que la capa de plomo se mantiene siempre ordenada, si bien, obviamente, la amplitud de vibración de sus átomos se incrementa con la temperatura. Los espectros Auger medidos antes y después del recocido demuestran que la cantidad de Pb es la misma sobre la superficie; por lo tanto, no hay pérdida de material por el calentamiento.

### 4.5.3 Discusión

La homoepitaxia representa un caso ideal para el estudio de los procesos cinéticos que influyen en el crecimiento cristalino, pues elimina los efectos termodinámicos asociados a la presencia de dos materiales distintos. En el caso de no existir limitaciones cinéticas de ningún tipo, es decir, si todos los procesos de difusión imaginables son infinitamente eficaces, el crecimiento homoepitáxico procede por el mecanismo de "propagación de escalones", esto es, todos los átomos depositados tienen el tiempo suficiente para llegar al borde inferior de los escalones y, una vez ahí, moverse libremente a lo largo de ellos hasta encontrar la posición más favorable energéticamente, que es la posición de "kink". En este límite de temperatura muy alta, la morfología superficial no varía significativamente durante la deposición, pues no se forman nuevos escalones y su forma y longitud total permanecen constantes.

A temperaturas más bajas, algunos de los distintos procesos de difusión, activados térmicamente, comienzan a encontrarse inhibidos, con lo que la morfología resultante depende de la relación entre las magnitudes de las distintas barreras energéticas características de cada proceso.

Los resultados acerca de la morfología del crecimiento homoepitáxico sobre Cu(111) presentados en este apartado pueden ser entendidos en términos de dos barreras de difusión distintas que actúan simultáneamente. La primera de ellas es la barrera de difusión sobre las terrazas del sustrato,  $E_s$ , ya mencionada anteriormente.

La segunda barrera, conocida con el nombre de barrera de Ehrlich-Schwoebel  $E_{ES}$ , es la que, suplementariamente a la de difusión, ha de vencer un adátomo para *descender* un escalón (monoatómico) y quedar ligado por el pozo de potencial de la parte inferior. Tiene su origen físico en la disminución de la coordinación que experimenta el átomo en el momento de descender el escalón. En ese instante, se encuentra ligado únicamente a dos átomos, considerando un modelo simplificado de interacción sólo con primeros vecinos y superficie estática a excepción de los adátomos. Como se discutirá más adelante en este mismo apartado, hay trabajos teóricos que predicen que no es ése el mecanismo por el que los adátomos descenden los escalones, sino que, por el contrario, el proceso tiene lugar a través de un desplazamiento concertado (intercambio) con un átomo que previamente se encontraba en el borde del escalón. Este mecanismo, aunque más favorable que el de "salto" por encima de los átomos del borde, presenta una energía de activación suplementaria respecto a  $E_s$ , la necesaria para la difusión sobre las terrazas (111), por lo que la diferencia actúa como barrera ES.

A continuación se ilustran las diferentes morfologías superficiales que se presentan cuando varía la relación entre las dos barreras de difusión  $E_s$  y  $E_{ES}$ . Para ello se comparan los casos de homoepitaxia sobre las superficies Cu(111) y Cu(100), que presentan características muy distintas.

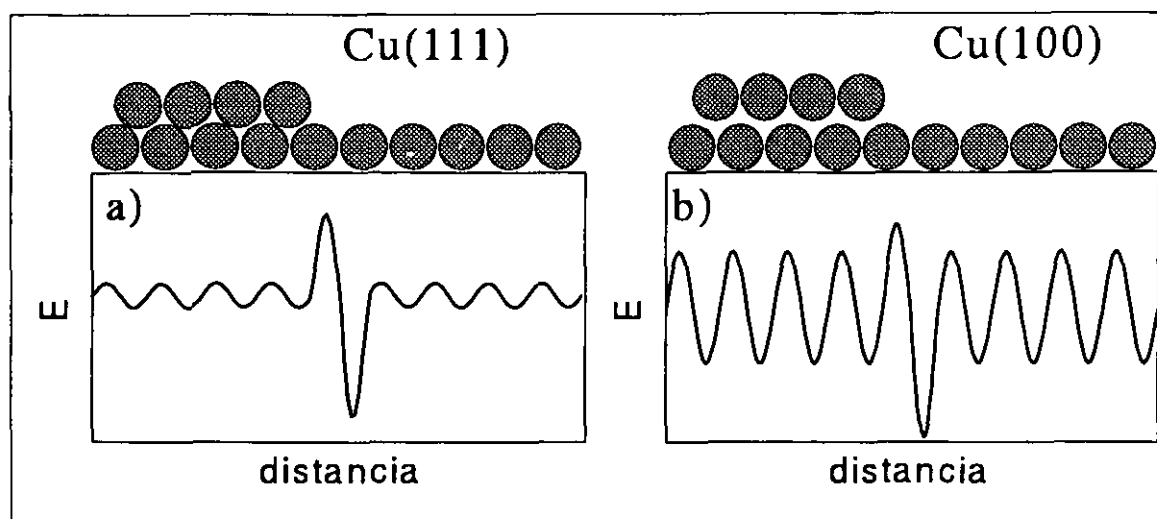
**Homoepitaxia sin surfactante**

Figura 4.27: Esquemas que ilustran la importancia relativa de las barreras energéticas para la difusión de adátomos sobre las terrazas ( $E_s$ ) y para cruzar un escalón ( $E_{ES}$ ). a) Superficie FCC (111); b) superficie FCC (100).

La figura 4.27 muestra esquemáticamente la relación entre las alturas de las dos barreras de difusión en las superficies Cu(111) y Cu(100). Sobre los valores numéricos de tales barreras en metales no refractarios, en los que no se puede aplicar FIM, no hay gran abundancia de datos experimentales ni de estimaciones teóricas; sólo desde hace poco tiempo se vienen publicando resultados para varios metales.

Para la autodifusión sobre la superficie Cu(111) se ha determinado a partir de medidas de TEAS una barrera  $E_s$  de 0.03 eV [Wul96], un valor comparable con la energía térmica a temperatura ambiente, 26 meV. Por otra parte, el transporte de masas *entre* los distintos niveles se encuentra dificultado por una barrera  $E_{ES}$  de 0.12 eV; se ha medido observando con STM la desaparición de islas monoatómicas de Cu(111) debido al transporte de masas hacia el nivel inferior [Gie98]. A partir de la temperatura de comienzo del crecimiento por propagación de escalones, Markov estima  $E_{ES}$  en 0.08 eV [Mar97].

Estos valores se pueden comparar con los de otros materiales. En el caso de la superficie (111) de Ag, un metal noble FCC similar en muchos aspectos al Cu, se han medido unos valores comparables a los de Cu(111) para ambas barreras:  $E_s = 0.05$  eV (mediante TEAS [Ros95]), mientras que para  $E_{ES}$  hay varios resultados: 0.12 eV, por medio de la observación con STM del decaimiento de islas de adátomos y vacantes [Mor98] y de la fracción de islas sobre las que ha comenzado la nucleación del

segundo nivel [Bro95]; Markov calcula 0.15 eV [Mar97] por el mismo procedimiento que en Cu(111).

En el caso de Pt(111) se han obtenido unos valores de 0.25 eV por FIM [Fei94] y 0.26 eV por nucleación observada por STM [Bot96] para  $E_s$ , mientras que Markov estima  $E_{ES} = 0.21$  eV a partir del comienzo del crecimiento por propagación de escalones [Mar97] y 0.31 eV a partir del recubrimiento crítico al que comienza la nucleación de la segunda capa [Mar96]. Es posible que la razón de esta discrepancia sea la presencia de la reconstrucción superficial en Pt(111) a alta temperatura; se ha demostrado que ésta afecta decisivamente al modo de crecimiento [Mch96].

Cabe expresar algunas críticas generales a estos valores. Así, las determinaciones experimentales de  $E_s$  a partir de datos de nucleación suponen conocido el tamaño del núcleo crítico y su energía de enlace; estos parámetros son también extraídos de los experimentos, los cuales, obviamente, contienen una cantidad de información limitada. Las estimaciones de Markov requieren conocer con cierta precisión la distribución de anchuras en las terrazas de los sustratos [Mar97], lo que no siempre es posible con el grado de fiabilidad deseable. Las medidas dinámicas con STM pueden venir afectadas por la presencia perturbadora de la punta. Por otra parte, en el caso de Pt(111), se ha demostrado recientemente que la adsorción de CO en cantidades muy por debajo de 1 MC modifica significativamente las barreras de difusión en la superficie [Kal98], por lo que los resultados experimentales pudieran estar influidos por ello y no reflejar parámetros intrínsecos de la superficie. De hecho, un cálculo *ab initio* asimismo muy reciente proporciona un valor mucho menor de  $E_{ES}$  en Pt(111) [Fei98].

A pesar de las cautelas expresadas, parece establecido que las barreras ES en las superficies FCC (111) tienen valores entre una y cuatro veces mayores que las respectivas barreras de difusión sobre las terrazas  $E_s$ , siendo éstas del orden de unas pocas decenas de meV en los metales nobles. En cuanto a los mecanismos de difusión, cálculos tanto de EMT en Cu(111) [Hns91] como de DFT en Al(111) [Stu94] predicen un mecanismo de "saltos" de los adátomos sobre los de la primera capa con barreras de activación del orden de las experimentales, mientras que el descenso del escalón podría producirse por intercambio (por ejemplo, en Al(111) [Stu94], Pt(111) [Fei98] y Au(111) [Frn96]), proceso que tendría una barrera menor que el salto ordinario.

Los valores anteriores implican en el caso de Cu(111) en primer lugar que la difusión sobre las terrazas tiene lugar de una forma muy eficaz a temperatura ambiente e incluso por debajo de ésta, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales de difracción de átomos neutros [Wul96].

Consideremos un adátomo de Cu que se aproxima a un escalón monoatómico por la parte superior. Debido a la pequeña barrera  $E_s$ , el tiempo de residencia del átomo en esa posición será muy corto, pues muy pronto se difundirá alejándose del escalón. Con ello, tendrá muy pocas opciones de descenderlo, para lo que adicionalmente necesita vencer la barrera energética ES. El adátomo permanece, pues, con gran probabilidad

en la terraza superior y, si no es capaz de llegar al borde inferior del escalón que limita la terraza por el otro lado, acabará por encontrarse con otros adátomos para nuclear una nueva isla o agregarse al perímetro de alguna ya existente. El punto importante es que esto sucederá antes de que se haya completado el nivel inferior y esta situación se repetirá en todos los niveles. El resultado es un modo de crecimiento tridimensional, pues se encuentran expuestos simultáneamente muchos niveles atómicos dentro de cada una de las terrazas presentes inicialmente en el sustrato. Es fácil demostrar que, en ausencia absoluta de transporte entre las capas, se obtiene una distribución de Poisson de niveles expuestos [Coh89].

En la superficie Cu(100) la situación es muy distinta. En este caso, la barrera  $E_s$  vale 0.4 eV [deM87], un orden de magnitud más que en la cara (111). Como comparación, en otros metales se tiene: en Pd(100)  $E_s = 0.61$  eV (valor experimental [Fly93]); en Ag(100)  $E_s = 0.46$  eV, calculado por CEM [Per95], y 0.52 eV, calculado por DFT [Yu96]. Respecto a la barrera ES, hay un razonamiento intuitivo que indica que tiene que ser muy pequeña comparada con  $E_s$ , por lo que se manifiesta débilmente en los procesos de crecimiento y no existen hasta el momento datos experimentales acerca de ella en superficies (100). Es muy factible que la difusión sobre las caras (100) proceda por un mecanismo de *intercambio*, en el que el adátomo se incorpora en la primera capa del sustrato expulsando al átomo que allí se encontraba, que se convierte en adátomo y continúa el proceso de difusión. Hay de ello evidencia experimental por FIM en Pt(100) [Kel90] e Ir(100) [Chn90] y cálculos que predicen una barrera en Al(100) para este proceso menor que la necesaria para la difusión por “saltos” [Fei90]. La explicación física es que de esta forma, los átomos que participan en el proceso mantienen en todo momento una mayor coordinación [Fei90].

En el caso de los metales nobles no se puede aplicar FIM por ser demasiado blandos y hay que recurrir a cálculos para obtener información acerca de los mecanismos de difusión sobre las terrazas y las alturas de las barreras. En este punto hay discrepancias, pues mientras que cálculos de EMT predicen autodifusión por intercambio en Cu(100) [Hns91], para Ag(100) se encuentra por DFT que el mecanismo por saltos tiene menor energía de activación [Yu96]. Es posible incluso que el mecanismo predominante dependa de la temperatura, como ha sido propuesto para la autodifusión de Fe sobre Fe(100) [Fei95]. Si la difusión por las terrazas procede por intercambio, es fácil imaginar que el descenso de un escalón por análogo mecanismo no debe suponer un coste energético mucho mayor que la difusión sobre las terrazas del sustrato, con lo que la barrera ES, definida como la *diferencia* de energías de activación de ambos procesos, debe ser muy pequeña. Cálculos *ab initio* en Ag(100), por ejemplo, confirman la reducida barrera para el descenso de los escalones por intercambio [Yu96].

Debido a la gran barrera de difusión en las superficies (100), la movilidad de los adátomos sobre las terrazas disminuye y la densidad de islas aumenta. Pero la consecuencia más relevante es lo que sucede en los escalones. Ahora es similar la proba-



bilidad de un adátomo de descender el escalón y de “rebotar” en él para continuar difundiéndose por la terraza superior. Ello hace que se rellenen los huecos presentes en un determinado nivel de una forma mucho más eficaz que en las superficies (111), antes de que comience la nucleación de la capa superior. Existe evidencia experimental de que, por debajo de la temperatura a la que el crecimiento procede por propagación de escalones, en la superficie Cu(100) se observan las oscilaciones en la intensidad difractada características del crecimiento 2D [deM88]. No es ése el caso en la superficie Cu(111), como muestran las medidas de STM en este trabajo y otras de TEAS [Das94, Wul96, Cam98a], que desmienten un primer resultado en otro sentido obtenido por difracción de electrones [Hen93].

Las imágenes presentadas en este trabajo ofrecen por primera vez una visión en el espacio real de los procesos que tienen lugar en la homoepitaxia sobre Cu(111). Se observa crecimiento por propagación de escalones en terrazas de hasta varios cientos de Angstroms de anchura debido a la pequeñez de la barrera  $E_s$ . Hay que tener en cuenta que en una muestra orientada típicamente con una precisión de  $1^\circ$ , el tamaño medio de las terrazas es inferior a 20 nm, con lo que en la mayor parte de la superficie tendrá lugar este modo de crecimiento. Recientes interpretaciones de medidas de TEAS indican que, efectivamente, una buena parte del crecimiento Cu/Cu(111) a temperatura ambiente puede atribuirse al modo de propagación de escalones [Cam98b]. Sin embargo, los tratamientos térmicos producen aglomeraciones de escalones (“step bunching”) [Mar97] y por ello se forman también algunas terrazas de mayor anchura. En ellas tiene lugar la nucleación de islas. Sobre éstas últimas, la elevada barrera ES (comparada con  $E_s$ ) hace que el crecimiento proceda de forma tridimensional, lo que explica el descenso monótono de la intensidad difractada de RHEED o de TEAS [Wul96, Cam98a].

Un resultado novedoso acerca del crecimiento Cu/Cu(111) es la rugosidad que desarrollan los escalones al adherirse a ellos el material depositado. Una vez que los adátomos han nucleado o se han incorporado a un escalón previamente existente, la morfología resultante viene controlada por nuevas barreras de difusión, esta vez a lo largo de los escalones. La difusión a lo largo de los bordes en Cu(111) es suficientemente eficaz a temperatura ambiente, ya que en caso contrario, se formarían estructuras dendríticas en ellos. No parece probable que se dé una anisotropía significativa en la movilidad a lo largo de los dos tipos de escalones compactos, pues tanto las islas de vacantes [Fig94c] como las de adátomos [Gie98] en Cu(111) tienen formas hexagonales bien definidas a temperatura ambiente. Por lo tanto, la causa más probable de la rugosidad observada es la presencia de una nueva barrera que dificultaría el cruce de “kinks” y vendría a ser el análogo de la barrera ES en un grado de dimensionalidad reducido en una unidad.

### Homoepitaxia con surfactante

El hecho de que en presencia de Pb, el crecimiento homoepitáxico sobre Cu(111) proceda de forma capa a capa, implica que el surfactante hace que el transporte de material entre los distintos niveles atómicos sea eficaz y se puedan rellenar en gran medida los huecos presentes en cada nivel antes de que comience la formación del nivel superior.

Una primera interpretación de este hecho sería una disminución causada por el surfactante en la barrera Ehrlich-Schwoebel que limita el transporte hacia abajo por el escalón. Sin embargo, es evidente que la situación es más compleja, ya que el surfactante también ha afectado a la difusión y nucleación sobre las terrazas, como demuestra el aumento de la densidad de islas respecto a la superficie limpia, tanto en la homo- como en la heteroepitaxia.

Con el fin de obtener información adicional sobre los procesos de difusión en presencia de la capa de surfactante, se emprendió en el laboratorio del autor un trabajo coordinado [Cam98a]. El trabajo incluyó la realización de cálculos de Montecarlo del crecimiento homoepitáxico, cuyos resultados se exponen a continuación.

### Resultados de simulaciones de Montecarlo

La simulación de Montecarlo ha empleado unos potenciales realistas con la forma funcional

$$V(r_i) = U \left\{ A \sum_j \exp[-p(r_{ij} - r_0)] - \left[ \sum_j \exp[-2q(r_{ij} - r_0)] \right]^{1/2} \right\}. \quad (4.3)$$

En esta expresión,  $r_{ij}$  es la distancia entre dos átomos situados respectivamente en  $r_i$  y  $r_j$ ,  $r_0$  es la distancia entre primeros vecinos en el cristal, mientras que  $U$ ,  $A$ ,  $p$  y  $q$  se toman como parámetros ajustables. El potencial incluye interacciones entre varios cuerpos por medio de la raíz cuadrada del segundo sumando, que representa el segundo momento de la densidad de estados electrónica en un modelo "tight-binding". Las energías experimentales de enlace en los metales de transición son aproximadamente proporcionales a la raíz de este momento [Cle93]. El primer término, repulsivo, da cuenta del incremento en la energía cinética de los electrones de conducción confinados entre los dos iones cuando éstos se aproximan.

Los parámetros libres se ajustan para reproducir energías de cohesión, módulos de compresibilidad y espectros de fonones de los materiales volúmenes Pb y Cu. A pesar de este último aspecto, el potencial 4.3 consigue predecir satisfactoriamente propiedades de superficie tanto estáticas (estructuras ordenadas de Pb sobre Cu(100) y Cu(111), en particular la  $(4 \times 4)$ Pb/Cu(111) que nos ocupa [Fer97]), como dinámicas (fusión de una monocapa de Pb adsorbida sobre Cu(100) [Gom95]).

La simulación de Mc se realizó sobre un bloque de 6 capas de Cu (de 128 átomos cada una) cubiertas por una capa de 72 átomos de Pb. Los átomos de las dos capas más profundas fueron obligados a permanecer en sus posiciones, mientras que se permitió el movimiento libre a todos los demás. La simulación de autodifusión en esta superficie consiste en situar un átomo de Cu sobre la capa de Pb y dejar evolucionar al sistema explorando aleatoriamente el espacio de posibles configuraciones atómicas y aceptando las transiciones de acuerdo a un factor probabilístico  $\exp(-(\Delta E)/kT)$ .

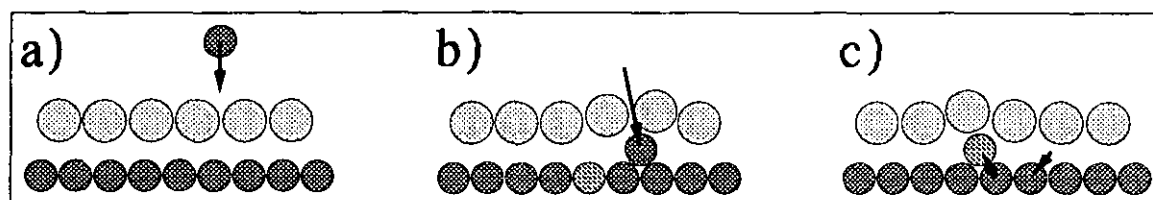


Figura 4.28: Esquema de los procesos principales encontrados en las simulaciones de Montecarlo: a) llegada de un átomo de Cu a la superficie (4×4)Pb/Cu(111); b) paso rápido del adátomo a través de la capa de Pb; c) difusión lenta de Cu por *intercambio* atómico bajo la capa de surfactante.

La simulación aporta principalmente dos resultados importantes y ciertamente sorprendentes. Se ilustran gráficamente en la figura 4.28. El primero de ellos se refiere al comportamiento del átomo de Cu cuando establece contacto con la superficie. El adátomo inmediatamente desplaza a uno de los átomos de Pb y se introduce entre el sustrato y la capa de Pb, quedando cubierto por ésta. No se ha observado nunca un desplazamiento *lateral* por encima de la capa de Pb de una extensión mayor que la necesaria para alcanzar el sitio de adsorción con simetría ternaria más cercano. El proceso tiene lugar siempre tras muy pocos pasos de Montecarlo y se ha observado en *todas* las simulaciones realizadas, incluso a temperaturas tan bajas como 50 K. La facilidad con que sucede este proceso explica la eficacia de la segregación superficial del Pb en el caso de la homoepitaxia sobre Cu(111) y seguramente, también en la heteroepitaxia de Co.

El segundo aspecto importante de las simulaciones se manifiesta siguiendo la pista al átomo de Cu tras haberse introducido bajo la capa de plomo. Se observa cómo este átomo comienza un proceso difusivo aleatorio por medio de un mecanismo inesperado: por *intercambio* de su posición con la de otro átomo de Cu de la última capa del sustrato, siempre por debajo de la capa de Pb que lo recubre. Esto es, la autodifusión de un átomo de Cu en la superficie Cu(111) recubierta por una MC de Pb tiene lugar por medio de un *desplazamiento concertado* en el que otro átomo es simultáneamente expulsado de la capa de Cu más superficial y reemplazado por el primero. Es impor-

tante señalar que no se han observado en las simulaciones bajo ninguna condición otros procesos de difusión distintos del descrito. En particular, nunca se observó movilidad de Cu por saltos ("hopping") encima de la capa surfactante ni entre ésta y el sustrato ni por ningún otro mecanismo.

Con objeto de eliminar posibles sesgos inherentes al proceso de simulación o a los potenciales empleados, se realizaron simulaciones de autodifusión sobre la superficie limpia Cu(111). Éstas indican sin ningún género de dudas que la difusión en este caso procede por el mecanismo de saltos y con una eficacia varios órdenes de magnitud mayor que en el caso asistido por el surfactante. Acerca de este último aspecto cabe destacar la dificultad práctica de estimar el valor numérico del coeficiente de difusión para el mecanismo de difusión por intercambio. Las simulaciones indican que el proceso es considerablemente más lento, en cuanto al número de pasos de Montecarlo, que la difusión por saltos sobre Cu(111) limpio (y también que el proceso de inmersión bajo la capa de Pb) a temperaturas comparables. Pero justamente por esta razón, la estadística necesaria para poder ofrecer un valor significativo del coeficiente de difusión en este caso requiere unos tiempos de computación prohibitivos. En cualquier caso, las simulaciones arrojan fuera de dudas el resultado de que el *único* proceso de difusión en presencia del surfactante es el de *intercambio* atómico por debajo de la película de plomo y que este mecanismo es considerablemente *más lento* que el de saltos por encima de un potencial corrugado; este último es el que tiene lugar sobre la superficie Cu(111) en ausencia de surfactante.

La menor eficacia del proceso de difusión por intercambio frente al de saltos explica el aumento observado en la densidad de nucleación en presencia de un surfactante en el caso del crecimiento homoepitáxico sobre Cu(111) y muy probablemente, también en el caso heteroepitáxico, sin necesidad de invocar cambios en otras magnitudes como el tamaño del núcleo crítico. La teoría de nucleación homogénea predice un aumento en la densidad de islas cuando la movilidad de los adátomos sobre las terrazas disminuye [Ven84].

Un aspecto de gran importancia acerca del modo de difusión inducido por el surfactante se manifiesta cuando el átomo que se difunde alcanza el borde superior de un escalón. Es evidente que el descenso del mismo ahora no debe suponer un coste grande de energía, pues el proceso de intercambio puede culminar ahora con un descenso efectivo del escalón por un átomo de Cu, en el que el átomo de arriba se incorpora al borde de la isla, mientras que otro que inicialmente se encontraba en el escalón es empujado hacia el exterior, como se ilustra en la figura 4.29. Vemos pues, que la barrera energética que debe vencer el adátomo para descender el escalón no será mucho mayor que la barrera de difusión sobre las terrazas, con lo que la barrera ES, definida como la diferencia entre las energías de activación de ambos procesos, será pequeña. Como consecuencia de ello, un adátomo que se acerque al borde superior de una isla tiene una probabilidad de descender el escalón comparable a la de volver en la dirección de la que

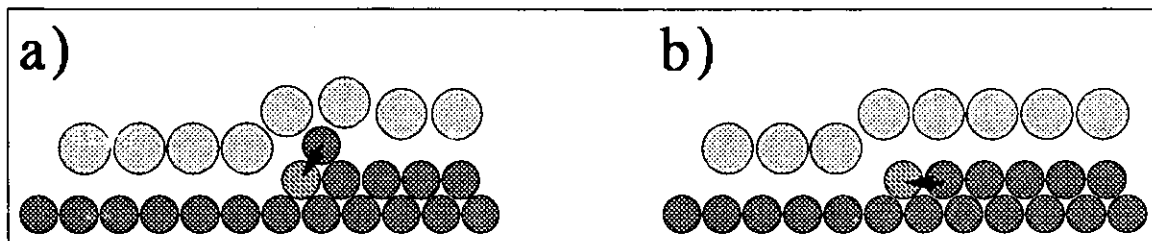


Figura 4.29: Representación esquemática del proceso de descenso de un escalón monoatómico por intercambio de Cu bajo la capa de Pb en la estructura  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ : a) llegada del adátomo de Cu al escalón; b) intercambio con un átomo de Cu del borde de la isla.

venía. Por lo tanto, el transporte de masas hacia el nivel inferior es eficaz y se rellenan en gran medida los huecos de un determinado nivel antes de que comience la formación de núcleos del nivel inmediatamente superior, por lo que el crecimiento procede en el modo capa a capa. Esta explicación es aplicable a la homoepitaxia  $\text{Cu}/\text{Pb}/\text{Cu}(111)$  y con toda probabilidad también a la heteroepitaxia  $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Pb}/\text{Cu}(111)$  cuando el sustrato de Cu se encuentre completamente cubierto y en realidad nos encontremos ante un caso de crecimiento homoepitáxico de Co con la monocapa de Pb como surfactante. Ciertamente se observa experimentalmente por STM (secciones 4.3 y 4.5) y por técnicas de difracción [Cam96, Cam98a] que el crecimiento homoepitáxico de Cu procede capa a capa desde el inicio, mientras que el heteroepitáxico de Co lo hace a partir de la segunda capa sobre la superficie  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ .

## 4.6 Discusión general y conclusiones

Se ha visto en las secciones anteriores que, en ausencia de surfactante, la presencia de barreras Ehrlich-Schwoebel en los escalones significativamente mayores que las barreras de difusión sobre las terrazas determina los crecimientos homo- y heteroepitáxicos sobre  $\text{Cu}(111)$ . Si con las condiciones de deposición empleadas (ritmo de evaporación y temperatura del sustrato) los átomos adsorbidos sobre las terrazas no tienen tiempo de incorporarse a los bordes inferiores de los escalones, entonces la barrera ES produce un frente de crecimiento en el que muchos niveles atómicos se encuentran simultáneamente expuestos, lo que produce unas intercaras rugosas y, en el caso de películas de materiales magnéticos, unos espesores deficientemente definidos que originan unas pobres propiedades magnéticas.

Los efectos del Pb como surfactante son aumentar la densidad de nucleación y promover el crecimiento en la forma capa a capa sobre  $\text{Cu}(111)$ , lo que lleva a una

mínima rugosidad de las intercaras. Estos efectos tienen lugar en los casos de crecimiento homoepitáxico y de películas de Co sobre Cu(111), así como en el posterior de Cu sobre las anteriores para formar bicapas Cu/Co. Ello explica la aplicación de Pb en la fabricación de heteroestructuras de gran calidad cristalina que muestran una mejora considerable en las propiedades magnéticas respecto a las crecidas sin surfactante.

Así, el aumento del rango de espesores de cobalto que muestran PMA por efecto del Pb [Cam96] se puede atribuir a la mencionada mejora en la rugosidad de las intercaras Co/Cu. En efecto, una intercara plana y lateralmente homogénea hace que aumente de forma efectiva la contribución de la anisotropía de intercara, que depende del grado de hibridación entre ambos metales y que aumente su participación frente a los términos de volumen.

En los mismos términos se puede explicar la observación de un acoplamiento AF completo entre las capas de Co a través del espaciador de Cu cuando se usa Pb en el crecimiento [Cam96, Ege96], siendo incompleto en otro caso. Al presentar la interacción RKKY una longitud característica del orden de unas pocas distancias interatómicas (apartado 1.1.1), sólo podrá manifestarse el acoplamiento AF entre capas de Co de una forma limpia con películas de espesores homogéneos, como consecuencia de unas intercaras bien definidas.

El estudio realizado acerca de la homoepitaxia sobre Cu(111) con surfactante indica que el crecimiento tiene lugar por nucleación bidimensional desde el principio. Esto unido a las conclusiones extraídas de simulaciones de Montecarlo, permite proponer un cambio en el mecanismo de difusión sobre las terrazas inducido por el surfactante. En presencia de Pb, ésta procede por intercambio atómico y a un ritmo mucho menor, lo que explica el aumento en la densidad de islas sobre las terrazas. Además, la difusión superficial y el descenso de escalones monoatómicos tienen lugar por mecanismos análogos con una muy pequeña diferencia en las energías de activación, por lo que la barrera ES desaparece de forma efectiva. Esta es la causa del crecimiento en el modo capa a capa en presencia del surfactante.

El resultado del experimento de recocido de una superficie con islas de Cu bajo la estructura (4×4)Pb/Cu(111) apoya, si bien de manera indirecta, uno de los resultados principales de las simulaciones de Mc: la difusión de los adátomos de Cu tiene lugar en presencia de la capa ordenada de surfactante, presumiblemente *por debajo* de ella.

El mecanismo de difusión por intercambio ha sido observado por FIM en las superficies metálicas (100) de Pt [Kel90] e Ir [Chn90]. Hay estudios teóricos que muestran que este proceso presenta una energía de activación menor que la difusión por saltos en superficies con menor coordinación que la (111), como la (100) o la (110) [Hns91], debido a un mayor número de enlaces durante el estado de transición [Fei90].

En este punto adquiere gran relevancia el resultado principal del análisis estructural de la superficie (4×4)Pb/Cu(111): la gran corrugación que muestra la primera capa del sustrato bajo el Pb hace que el adátomo de Cu que llega a la superficie se encuentre,

tras atravesar la capa de Pb, con un entorno de átomos de Cu considerablemente distorsionado en comparación con el de una superficie Cu(111) limpia. Así, de forma efectiva, *la coordinación ha disminuido* y la situación se asemeja a la de otras superficies como la (100) o la (110) en las que se ha predicho la difusión por un mecanismo de intercambio [Hns91].

Dada la similitud entre las estructuras  $(4 \times 4)$  que forma el Pb sobre la superficie Cu(111) y las películas de Co crecidas sobre ella, es muy plausible que los mismos mecanismos de difusión operen en ambos casos. Los resultados de STM expuestos en este trabajo indican que la densidad de nucleación de islas de Co aumenta considerablemente respecto al crecimiento sin surfactante y que el crecimiento de Co tiene lugar en la forma capa a capa a partir de la segunda. Los resultados estructurales de LEED muestran una gran corrugación tanto de la capa de Pb como de la de Co sobre la que se asienta, de forma análoga a lo que sucede sobre el sustrato Cu(111). Por lo tanto, se dan las condiciones que presumiblemente favorecen el cambio hacia el modo de difusión por intercambio.

El hecho de que el crecimiento del Co sobre  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$  proceda en la forma capa a capa sólo a partir de la segunda se debe a la coexistencia inicial de islas de alturas mono- y biatómicas. En el caso del crecimiento Co/Cu(111) sin surfactante, prácticamente todas las islas que se observan son de altura biatómica a temperatura ambiente. Esto está relacionado con la presencia de Cu en la última capa de las islas de Co [Fig96, Ped97], que rebaja la energía superficial. La capa compacta de surfactante sobre las islas tiene ese mismo efecto, por lo que su presencia hace desaparecer la razón de la ganancia energética del proceso. Por otra parte, las islas biatómicas de altura homogénea requieren una eficaz difusión superficial de Cu. La capa de Pb disminuye la movilidad atómica tanto de Cu como de Co sobre la superficie Cu(111), lo que añade otra razón, esta vez de tipo cinético, que explica porqué no todas las islas son de altura biatómica con el surfactante. Una posible forma de determinar cuál de los dos efectos domina sería la realización de experimentos para medir la proporción de ambos tipos de islas en función de la temperatura del sustrato, que debe afectar principalmente a los procesos de difusión.

El modo de difusión por intercambio en presencia del surfactante tiene una implicación susceptible en principio de ser verificada experimentalmente. En el caso de ser activo también en el crecimiento heteroepitáxico, es posible que dé lugar a una composición mezclada a nivel atómico, esto es, una verdadera aleación superficial (o interfacial) de Co y Cu bajo la capa de Pb, a diferencia del caso de crecimiento sin surfactante en el que se observa una coexistencia de dominios terminados en Cu y en Co [Fig96, Ped97]. La posibilidad de detectar un efecto así con LEED es remota, pues su capacidad de discriminar entre átomos de Co y de Cu decae rápidamente con la profundidad en el material [Rat97] y lo debe hacer mucho más aún bajo una capa de un material tan fuertemente dispersor de electrones como el Pb. Es posible que

técnicas más locales y más sensibles al entorno químico de los átomos, por ejemplo XAS o NMR, puedan verificar este aspecto.

Cabe hacer finalmente algunos comentarios acerca de la posible generalidad del mecanismo propuesto para la actuación de los surfactantes. Éste requiere en primer lugar un recubrimiento del orden de una monocapa, esto es, no actuaría en zonas al descubierto. Así, quizá no sea aplicable a casos como el de Sb en el crecimiento de Ag/Ag(111), en el que la cantidad de surfactante en la superficie se ha estimado en fracciones pequeñas de una monocapa [Vri94]. En este caso se ha propuesto su adsorción en los escalones como modo de actuación.

El aspecto decisivo del modelo considerado en este trabajo es el cambio en el modo de difusión que produce el surfactante. Se propone que a su vez puede estar causado por la gran distorsión que éste induce en el sustrato. En este sentido, es posible que estructuras menos compactas que la  $(4 \times 4)$  considerada aquí puedan comportarse de manera similar. Por ejemplo, el In forma estructuras  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  y  $(2 \times 2)$  sobre Cu(111) [Cam] que pudieran inducir el crecimiento homoepitáxico observado en este sistema [vdV95].

#### 4.6.1 Conclusiones

Los resultados de este capítulo se pueden resumir en las siguientes conclusiones:

- Se ha estudiado el crecimiento de Pb sobre Cu(111) a temperatura ambiente. El crecimiento tiene lugar en el modo Stranski-Krastanov: se forma una monocapa de Pb con estructura hexagonal que recubre homogéneamente la superficie. Sobre ella comienza la formación de cristales tridimensionales de Pb.
- Se ha determinado la estructura cristalográfica de la superficie  $(4 \times 4)$ Pb/Cu(111) por medio de LEED cuantitativo. La capa de Pb presenta una gran corrugación en la dirección vertical ( $0.20 \text{ \AA}$ ) que induce una mayor aún en la primera capa del sustrato ( $0.26 \text{ \AA}$ ). La reconstrucción se extiende hasta la tercera capa de Cu. El origen de la reestructuración se encuentra en la disminución de coordinación del átomo de Pb que ocupa la posición cima. Para compensarla, el átomo de Cu debajo de él se hunde en el sustrato y da lugar a un efecto de “corrugación inversa”. El modelo es compatible con las imágenes de STM de la superficie  $(4 \times 4)$ Pb/Cu(111).
- La monocapa de Pb se segrega prácticamente en su totalidad hacia la superficie de las películas de Cu y de Co depositadas subsiguientemente sobre ella. Esto garantiza su presencia en la superficie, el primer requisito para su actividad como surfactante. El Pb mantiene una estructura  $(4 \times 4)$  sobre las capas hexagonales tanto de Cu como de Co.



- El Pb en la estructura (4×4) induce el crecimiento homoepitáxico sobre Cu(111) en la forma capa a capa por nucleación de islas bidimensionales sobre las terrazas. En ausencia de surfactante, la homoepitaxia de Cu a temperatura ambiente procede en gran medida por propagación de escalones, que se hacen rugosos por limitaciones cinéticas. Sólo en terrazas suficientemente grandes tiene lugar la nucleación de islas. En ellas, la presencia de una barrera ES grande en comparación con la barrera de difusión hace que el crecimiento proceda de forma tridimensional.
- El Pb induce asimismo el crecimiento capa a capa en la heteroepitaxia de Co sobre Cu(111) por nucleación bidimensional. La coexistencia de islas de una y dos alturas atómicas en los primeros estadios del crecimiento hace que el crecimiento capa a capa comience a partir de la segunda, como se observa en los experimentos de MEED y TEAS.
- El Pb aumenta en más de un orden de magnitud la densidad de islas formadas por la deposición de Co y/o Cu en las terrazas del sustrato. Asimismo, el transporte de material entre los distintos niveles de la película se ve incrementado respecto a los casos correspondientes de crecimiento sin surfactante.
- El Pb no influye significativamente en la transición FCC-HCP de la estructura de las películas de Co. El principal efecto del Pb se da, pues, sobre la morfología de las películas.
- Como consecuencia de las buenas características del crecimiento homo- y heteroepitáxico en presencia de Pb, el crecimiento de bicapas Co/Cu procede asimismo de forma capa a capa, como indican las imágenes de STM. Esto explica el reducido nivel de rugosidad de las intercaras entre ambos metales y posibilita el buen control y la buena definición de los espesores. En particular, la homogeneidad en la morfología y en la secuencia de apilamiento de las dos primeras capas de Co/Pb/Cu(111) explica la ausencia de maclado en las películas de Cu crecidas sobre ellas.
- La reducida rugosidad producida por el modo de crecimiento de Co y Cu sobre Cu(111) es a su vez la razón de la mejora en las propiedades magnéticas de las heteroestructuras fabricadas con la ayuda de Pb como surfactante, como la extensión en el rango de espesores de Co con PMA y la observación de acoplo AF completo entre las capas de Co.
- La comparación de los resultados experimentales aquí presentados acerca de la homoepitaxia sobre Cu(111) con simulaciones de Montecarlo sugieren que el mecanismo de actuación de Pb como surfactante en este sistema es la inducción de

un cambio en el modo de difusión de Cu sobre las terrazas. Éste pasa a tener lugar por intercambio atómico bajo la capa de surfactante. El coeficiente de difusión asociado a este proceso es inferior al de saltos que opera en ausencia de surfactante, lo que explica el aumento observado en la densidad de islas nucleadas. En el mecanismo de intercambio, el proceso de descender un escalón monoatómico no presenta una energía de activación adicional respecto a la difusión sobre las terrazas, con lo que desaparece la barrera ES. Esto explica el modo de crecimiento capa a capa por nucleación de islas bidimensionales.

- Se han realizado análisis con STM sobre la morfología de la superficie tras experimentos de recocido que confirman el modo propuesto por las simulaciones de Montecarlo para la difusión mediada por el surfactante.
- La gran modulación en la dirección vertical tanto de la capa de Pb como de las primeras de Cu en la estructura  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ , resultado obtenido de los análisis estructurales por medio de LEED cuantitativo, se propone como el origen del cambio en el modo de difusión hacia el mecanismo de intercambio. La razón es la pérdida de coordinación en los átomos de Cu que esta disposición atómica implica. La estructura  $(4 \times 4)$  que forma el Pb sobre las películas de Co depositadas sobre  $\text{Pb}/\text{Cu}(111)$  presenta características similares: gran corrugación en la capa de Pb y en la primera de Co, por lo que el razonamiento anterior se puede aplicar también al caso de la heteroepitaxia de Co sobre  $(4 \times 4)\text{Pb}/\text{Cu}(111)$ .

# Bibliografía

- [Asc96] H. ASCOLANI, J.R. CERDA, P.L. de ANDRES, J.J. de MIGUEL, R. MIRANDA and K. HEINZ. "Detecting stacking faults during epitaxial growth by low energy electron diffraction". *Surf. Sci.*, **345**, pp. 320–330 (1996).
- [Bar79] MARIE-GENEVIÈVE BARTHÈS and GORDON E. RHEAD. "Adsorption and desorption of lead on low-index and stepped copper surfaces". *Surf. Sci.*, **80**, pp. 421–429 (1979).
- [Bot96] MICHAEL BOTT, MICHAEL HOHAGE, MARKUS MORGENSTERN, THOMAS MICHELY and GEORGE COMSA. "New approach for determination of diffusion parameters of adatoms". *Phys. Rev. Lett.*, **76** (8), pp. 1304–1307 (1996).
- [Bro95] KARSTEN BROMANN, HARALD BRUNE, HOLGER RÖDER and KLAUS KERN. "Interlayer mass transport in homoepitaxial and heteroepitaxial metal growth". *Phys. Rev. Lett.*, **75** (4), pp. 677–680 (1995).
- [Cam94] J. CAMARERO, L. SPENDELER, G. SCHMIDT, K. HEINZ, J.J. de MIGUEL and R. MIRANDA. "Surfactant-induced suppression of twin formation during growth of fcc Co/Cu superlattices on Cu(111)". *Phys. Rev. Lett.*, **73** (18), pp. 2448–2451 (1994).
- [Cam] J. CAMARERO. Comunicación personal.
- [Cam96] J. CAMARERO, T. GRAF, J.J. de MIGUEL, R. MIRANDA, W. KUCH, M. ZHARNIKOV, A. DITTSCHAR, C.M. SCHNEIDER and J. KIRSCHNER. "Surfactant-mediated modification of the magnetic properties of Co/Cu(111) thin films and superlattices". *Phys. Rev. Lett.*, **76** (23), pp. 4428–4431 (1996).
- [Cam98a] J. CAMARERO, J. FERRÓN, V. CROS, L. GÓMEZ, A.L. VÁZQUEZ DE PARGA, J.M. GALLEGO, J.E. PRIETO, J.J. de MIGUEL and R. MIRANDA. "Atomistic mechanism of surfactant-assisted epitaxial growth". *Phys. Rev. Lett.*, **81** (4), pp. 850–853 (1998).

- [Chm91] D.D. CHAMBLISS and R.J. WILSON. "Relaxed diffusion limited aggregation of Ag on Au(111) observed by scanning tunneling microscopy". *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9** (2), pp. 928–932 (1991).
- [Chn90] CHOLING CHEN and TIEN T. TSONG. "Displacement distribution and atomic jump direction in diffusion of Ir atoms on the Ir(001) surface". *Phys. Rev. Lett.*, **64** (26), pp. 3147–3150 (1990).
- [Cle93] F. CLERI and V. ROSATO. "Tight-binding potentials for transition metals and alloys". *Phys. Rev. B*, **48** (1), pp. 22–33 (1993).
- [Coh89] P.I. COHEN, G.S. PETRICH, P.R. PUKITE, G.J. WHALEY and A.S. ARROTT. "Birth-death models of epitaxy; I. Diffraction oscillations from low index surfaces". *Surf. Sci.*, **216**, pp. 222–248 (1989).
- [Cro98] V. CROS. Comunicación personal.
- [Das94] P.C DASTOOR, J. ELLIS, A. REICHMUTH, H. BULLMAN, B. HOLST and W. ALLISON. "Homoepitaxial growth on Cu(111) probed by helium atom scattering". *Surf. Rev. Lett.*, **1** (4), pp. 509–512 (1994).
- [deB96] Ch. de BEAUVAIS, Y. GIRARD, C. PÈRARD, B. CROSET and B. MUTAFSCHIEV. "Surface alloying of Pb on Cu(111): a TEAS study". *Surf. Sci.*, **367**, pp. 129–134 (1996).
- [deM87] J.J. de MIGUEL, A. SÁNCHEZ, A. CEBOLLADA, J.M. GALLEGÓ, J. FERRÓN and S. FERRER. "The surface morphology of a growing crystal studied by thermal energy atom scattering (TEAS)". *Surf. Sci.*, **189–190**, pp. 1062–1068 (1987).
- [deM88] J.J. de MIGUEL, A. CEBOLLADA, J.M. GALLEGÓ, J. FERRÓN and S. FERRER. "Quantitative evaluation of the perfection of an epitaxial film grown by vapor deposition as determined by thermal energy atom scattering". *J. Crystal Growth*, **88**, pp. 442–454 (1988).
- [Döl93] R. DÖLL, M. KOTTCKE and K. HEINZ. "Chemical substitution of surface atoms in structure determination by tensor low-energy electron diffraction". *Phys. Rev. B*, **48** (3), pp. 1973–1976 (1993).
- [Ege96] W.F. EGELHOFF, Jr., P.J. CHEN, C.J. POWELL, M.D. STILES, R.D. McMICHAEL, C.-L. LIN, J.M. SIVERTSEN, J.H. JUDY, K. TAKANO and A.E. BERKOWITZ. "Growth of magnetoresistance spin valves using Pb and Au as surfactants". *J. Appl. Phys.*, **80** (9), pp. 5183–5191 (1996).

- [Fei90] PETER J. FEIBELMAN. "Diffusion path for an Al adatom on Al(001)". *Phys. Rev. Lett.*, **65** (6), pp. 729–732 (1990).
- [Fei94] PETER J. FEIBELMAN, J.S. NELSON and G.L. KELLOG. "Energetics of Pt adsorption on Pt(111)". *Phys. Rev. B*, **49** (15), pp. 10548–10556 (1994).
- [Fei95] PETER J. FEIBELMAN. "Scanning tunneling microscopy: energetics from statistical analysis". *Phys. Rev. B*, **52** (16), pp. 12444–12446 (1995).
- [Fei98] PETER J. FEIBELMAN. "Interlayer self-diffusion on stepped Pt(111)". *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1), pp. 168–171 (1998).
- [Fer97] J. FERRÓN. Comunicación personal.
- [Fig94a] J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, C. OCAL and R. MIRANDA. "Surface etching and enhanced diffusion during the early stages of the growth of Co/Cu(111)". *Surf. Sci.*, **307-309**, pp. 538–543 (1994).
- [Fig94c] J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, C. OCAL and R. MIRANDA. "Creation and motion of vacancy island on solid surfaces: a direct view". *Solid State Comm.*, **89** (9), pp. 815–818 (1994).
- [Fig95a] J. de la FIGUERA, M.A. HUERTA-GARNICA, J.E. PRIETO, C. OCAL and R. MIRANDA. "Fabrication of magnetic quantum wires by step-flow growth of cobalt on copper surfaces". *Appl. Phys. Lett.*, **66** (8), pp. 1006–1008 (1995).
- [Fig95b] JUAN de la FIGUERA BAYÓN. **Crecimiento de Co en Cu(111): morfología, estructura y dinámica en películas delgadas**. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1995.
- [Fig96] J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, G. KOSTKA, S. MÜLLER, C. OCAL R. MIRANDA and K. HEINZ. "Crystallography and morphology of the early stages of the growth of Co/Cu(111) by LEED and STM". *Surf. Sci.*, **349**, pp. L139–L145 (1996).
- [Fly93] D.K. FLYNN-SANDERS, J.W. EVANS and P.A. THIEL. "Homoepitaxial growth on Pd(100)". *Surf. Sci.*, **289**, pp. 75–84 (1993).
- [Foi93] S.M. FOILES. "Unexpected relaxation of a Ag layer on Cu(111)". *Surf. Sci.*, **292**, pp. 5–9 (1993).
- [Frn96] R. FERRANDO and G. TRÉGLIA. "High-temperature study of the Schwoebel effect in Au(111)". *Phys. Rev. Lett.*, **76** (12), pp. 2109–2112 (1996).

- [Gie98] M. GIESEN, G. SCHULZE ICKING-KONERT and H. IBACH. "Fast decay of adatom islands and mounds on Cu(111): a new effective channel for interlayer mass transport". *Phys. Rev. Lett.*, **80** (3), pp. 552–555 (1998).
- [Gom95] LILIANA GÓMEZ and H.T. DIEP. "Structure and melting behavior of a lead monolayer adsorbed on a copper substrate". *Phys. Rev. Lett.*, **74** (10), pp. 1807–1810 (1995).
- [Han58] M. HANSEN, K. ANDERKO. **Constitution of Binary Alloys**. McGraw-Hill, 1958.
- [Hns91] L. HANSEN, P. STOLTZE, K.W. JACOBSEN and J.K. NØRSKOV. "Self-diffusion on copper surfaces". *Phys. Rev. B*, **44** (12), pp. 6523–6526 (1991).
- [Hen93] M. HENZLER. "LEED from epitaxial surfaces". *Surf. Sci.*, **298**, pp. 369–377 (1993).
- [Hnr72] J. HENRION and G.E. RHEAD. "LEED studies of the first stages of deposition and melting of lead on low-index faces of copper". *Surf. Sci.*, **29**, pp. 20–36 (1972).
- [Hwa91] R.Q. HWANG, J. SCHRÖDER, C. GÜNTHER and R.J. BEHM. "Fractal growth of two-dimensional islands: Au on Ru(0001)". *Phys. Rev. Lett.*, **67** (23), pp. 3279–3282 (1991).
- [Hwa95] R.Q. HWANG, J.C. HAMILTON, J.L. STEVEN and S.M. FOILES. "Near-surface buckling in strained metal overlayer systems". *Phys. Rev. Lett.*, **75** (23), pp. 4242–4245 (1995).
- [Kal98] MATTHIAS KALFF, GEORG COMSA and THOMAS MICHELY. "How sensitive is epitaxial growth to adsorbates". *Phys. Rev. Lett.*, **81** (6), pp. 1255–1258 (1998).
- [Kel90] G.L. KELLOG and PETER J. FEIBELMAN. "Surface self-diffusion on Pt(001) by an atomic exchange mechanism". *Phys. Rev. Lett.*, **64** (26), pp. 3143–3146 (1990).
- [Ktk97] M. KOTTCKE and K. HEINZ. "A new approach to automated structure optimization in LEED intensity analysis". *Surf. Sci.* **376**, pp. 352–366 (1997).
- [Man91] M. MANSFIELD and R.J. NEEDS. "Surface energy and stress of lead (111) and (110) surfaces". *Phys. Rev. B*, **43** (11), pp. 8829–8833 (1991).

- [Mar96] IVAN MARKOV. "Method for evaluation of the Ehrlich-Schwoebel barrier to interlayer mass transport in metal homoepitaxy". *Phys. Rev. B*, **54** (24), pp. 17930–17937 (1996).
- [Mar97] IVAN MARKOV. "Surface energetics from the transition from step-flow growth to two-dimensional nucleation in metal homoepitaxy". *Phys. Rev. B*, **56** (19), pp. 12544–15552 (1997).
- [Mey90] G. MEYER, J. WOLLSCHLÄGER and M. HENZLER. "Epitaxial growth of thin copper layers on Cu(111) studied by high-resolution low-energy-electron-diffraction". *Surf. Sci.*, **231**, pp. 64–75 (1990).
- [Mch93] THOMAS MICHELY, MICHAEL HOHAGE, MICHAEL BOTT and GEORGE COMSA. "Inversion of growth speed anisotropy in two dimensions". *Phys. Rev. Lett.*, **70** (25), pp. 3943–3946 (1993).
- [Mch96] THOMAS MICHELY, MICHAEL HOHAGE, STEFANIE ESCH and GEORGE COMSA. "The effect of surface reconstruction on the growth mode in homoepitaxy" *Surf. Sci.*, **349**, pp. L89–L94 (1996).
- [Mot92] C. MOTTET, G. TRÉGLIA and B. LEGRAND. "Structures of a Ag monolayer deposited on Cu(111), Cu(100) and Cu(110) substrates: an extended tight-binding quenched-molecular-dynamics study". *Phys. Rev. B*, **46** (24), pp. 16018–16030 (1992).
- [Mor98] KARINA MORGENSTERN, GEORG ROSENFELD, ERIK LÆGSGAARD, FLEMING BESENBACHER and GEORGE COMSA. "Measurement of energies controlling ripening and annealing on metal surfaces". *Phys. Rev. Lett.*, **80** (3), pp. 556–559 (1998).
- [Mue97] B.H. MÜLLER, Th. SCHMIDT und M. HENZLER. "Growth and melting of a Pb monolayer on Cu(111)". *Surf. Sci.*, **376**, pp. 123–132 (1997).
- [Nag94] C. NAGL, O. HALLER, E. PLATZGUMMER, M. SCHMID and P. VARGA. "Submonolayer growth of Pb on Cu(111): surface alloying and de-alloying". *Surf. Sci.*, **321**, pp. 237–248 (1994).
- [Nag95] C. NAGL, E. PLATZGUMMER, M. SCHMID, P. VARGA, S. SPELLER and W. HEILAND. "Direct observation of a new growth mode: subsurface island growth of Cu on Pb(111)". *Phys. Rev. Lett.*, **75** (16), pp. 2976–2979 (1995).

- [Nag96] C. NAGL, M. SCHMID and P. VARGA. "Inverse corrugation and corrugation enhancement of Pb superstructures on Cu(111) and (110)". *Surf. Sci.*, **369**, pp. 159–168 (1996).
- [Oca84] C. OCAL, E. MARTÍNEZ and S. FERRER. "The oxidation of submonolayer deposits of Pb on Cu(111); differences between the oxide at the Pb island edges and the stoichiometric surface oxide". *Surf. Sci.*, **136**, pp. 571–581 (1984).
- [Ped97] M.Ø. PEDERSEN, I.A. BÖNICKE, E. LÆGSGAARD, I. STENSGAARD, A. RUBAN, J.K. NØRSKOV and F. BESENBACHER. "Growth of Co on Cu(111): subsurface growth of trilayer Co islands". *Surf. Sci.*, **387**, pp. 86–101 (1997).
- [Pen74] J.B. PENDRY. **Low energy electron diffraction**. Academic Press, London, 1974.
- [Per95] LESLIE S. PERKINS and ANDREW E. DePRISTO. "The influence of lattice distortions on atomic self-diffusion on fcc (001) surfaces: Ni, Cu, Pd, Ag". *Surf. Sci.*, **325**, pp. 169–176 (1995).
- [Rat97] Ch. RATH, J.E. PRIETO, S. MÜLLER, R. MIRANDA and K. HEINZ. "Hcp-to-fcc stacking switch in thin cobalt films induced by Cu capping". *Phys. Rev. B*, **55** (16), pp. 10791–10799 (1997).
- [Ros95] G. ROSENFELD, N.N. LIPKIN, W. WULFHEKEL, J. KLIEWER, K. MORGENSTERN, B. POELSEMA and G. COMSA. "New concepts for controlled homoepitaxy". *Appl. Phys. A*, **61**, pp. 455–466 (1995).
- [Sea79] M.P. SEAH and W.A. DENCH. "Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids". *Surf. and Interf. Analysis*, **1** (1), pp. 2–11 (1979).
- [Skr92] H.L. SKRIVER and N.M. ROSENGAARD. "Surface energy and work function of elemental metals". *Phys. Rev. B*, **46** (11), pp. 7157–7168 (1992).
- [Spe98] S. SPELLER, S. DEGROOTE, J. DEKOSTER, G. LANGOUCHE, J.E. ORTEGA and A. NÄRMANN. "Low-temperature deposition of Co on Cu(111): effects on step etching". *Surf. Sci.*, **405**, pp. L542–L548 (1998).
- [Stu94] ROLAND STUMPF and MATTHIAS SCHEFFLER. "Theory of self-diffusion and growth of Al(111)". *Phys. Rev. Lett.*, **72** (2), pp. 254–257 (1994).



- [vdV95] H.A. van der VEGT, J. ALVAREZ, X. TORRELLES, S. FERRER and E. VLIEG. "Indium-induced layer-by-layer growth and suppression of twin formation in the homoepitaxial growth of Cu(111)". *Phys. Rev. B*, **52** (24), pp. 17443–17448 (1995).
- [Ven84] J.A. VENABLES, G.D.T. SPILLER and M. HANDBÜCKEN. "Nucleation and growth of thin films". *Rep. Prog. Phys.*, **47**, pp. 399–459 (1984).
- [VHo79] M.A. VAN HOVE and S.Y. TONG. **Surface Crystallography by LEED**. Springer Ser. in Chem. Phys., Vol. 2, Springer, Berlin, 1979.
- [Vri94] J. VRIJMOETH, H.A. van der VEGT, J.A. MEYER, E. VLIEG and R.J. BEHM. "Surfactant-induced layer-by-layer growth of Ag on Ag(111): origin and side effects". *Phys. Rev. Lett.*, **72** (24), pp. 3843–3846 (1994).
- [Wul96] WULF WULFHEKEL, NUPHAR N. LIPKIN, JÖRG KLIEWER, GEORG ROSENFELD, LOUIS C. JORRITSMA, BENE POELSEMA and GEORGE COMSA. "Conventional and manipulated growth of Cu/Cu(111)". *Surf. Sci.*, **348**, pp. 227–242 (1996).
- [Yu96] BYUNG DEOK YU and MATTHIAS SCHEFFLER. "Anisotropy of growth of the close packed surfaces of silver". *Phys. Rev. Lett.*, **77** (4), pp. 1095–1098 (1996).



# Apéndice A

## A.1 Sistema experimental: Campana de ultra alto vacío

---

*"A little bit about almost nothing."*

Lewis D. Hall.

---

El sistema experimental en el que se han realizado todas las medidas presentadas en esta memoria es una campana de ultra alto vacío (UHV) construida en los talleres de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM). Su fabricación en acero inoxidable y sus bridas con cierre por junta de cobre permiten su horneado a 150-200°C por medio de un sistema mixto de hornos y cintas de caldeo. Al enfriarse la campana tras un tiempo típico de 36 horas a esas temperaturas, se alcanza una presión residual en el rango de  $10^{-10}$  mbar. La cámara descansa sobre una plancha de hierro que a su vez se apoya sobre un bastidor a través de láminas y rodillos de silicona que proporcionan al STM una primera etapa de amortiguación de vibraciones. El montaje ha sido descrito previamente en dos trabajos [Vaz92, Fig95b] y se puede ver en la figura A.1. A continuación se enumeran los elementos con que cuenta:

- Sistema de bombeo:

Bomba iónica tipo triodo; capacidad de bombeo: 270 l/s (Leybold IZ-270).

Bomba de sublimación de titanio de tres filamentos (Leybold).

Trampa de nitrógeno líquido, fabricada en la UAM.

Bomba turbomolecular; capacidad de bombeo: 150 l/s (Leybold Turbovac 150V). El vacío previo se realiza mediante una bomba rotatoria de aceite (Leybold Trivac D4B/DS, 4 m<sup>3</sup>/h).

El sistema cuenta con dos válvulas de puerta (Thermionics) que permiten aislar la bomba turbomolecular y el conjunto iónica + sublimadora + trampa, respectivamente, del resto de la campana.

- Manómetro de ionización de tipo Bayard-Alpert (Leybold, Ionivac IM 220).
- Espectrómetro cuadrupolar de masas (RIBER QM) para el análisis del gas residual.
- Cañón de iones (Varian 981-2043) de hasta 3kV.
- Tubo con múltiples entradas de gases a través de válvulas de fuga (Ar, O<sub>2</sub>) separado de la campana por una válvula de codo y evacuable a través de una conexión directa con la bomba turbomolecular a través de una segunda válvula de codo.
- Dedo frío de Cu refrigerado por nitrógeno líquido. Se utiliza para enfriar la muestra hasta temperatura ambiente tras un tratamiento térmico. La temperatura se mide por medio de un termopar W-Re.
- Evaporadores fabricados para este trabajo:
  - Co: bombardeo electrónico.
  - Cu: bombardeo electrónico.
  - Pb: calentamiento resistivo.Obturador común a los tres evaporadores. Se describen en el apartado A.5.
- Difractómetro de electrones de cuatro rejillas y vista trasera (SPECTALEED, Omicron Vakuumphysik GmbH). La electrónica de control cuenta con dos módulos para operar la óptica en los modos difractómetro LEED y espectrómetro de electrones Auger, respectivamente. Véase apartado A.2.
- Unidad STM fabricada en el laboratorio. Es de avance inercial, con piezoeléctricos cilíndricos concéntricos [Vaz92, Zeg90]. La electrónica de control es comercial (RHK STM100) y de funcionamiento analógico. Véase apartado A.3.
- Manipulador de alta precisión con posibilidad de movimiento en las direcciones x, y, z, giro en  $\theta$  e inclinación en torno a la vertical. Porta un filamento encapsulado en un tubo de alúmina para el calentamiento de la muestra por bombardeo electrónico. Permite la transferencia de la muestra entre las técnicas de preparación (bombardeo iónico, evaporadores, dedo frío...) y de análisis (óptica LEED y cabeza de STM).

- Cámara de introducción rápida.

En el transcurso de este trabajo se ha dotado a la campana de un sistema de introducción rápida de muestras. Consta de una barra accionada magnéticamente que permite transferir la muestra entre la campana principal y una minicámara de introducción que se puede evacuar independientemente con la bomba turbomolecular. Ambas cámaras están separadas por una válvula de puerta de  $2\frac{3}{4}$ ".

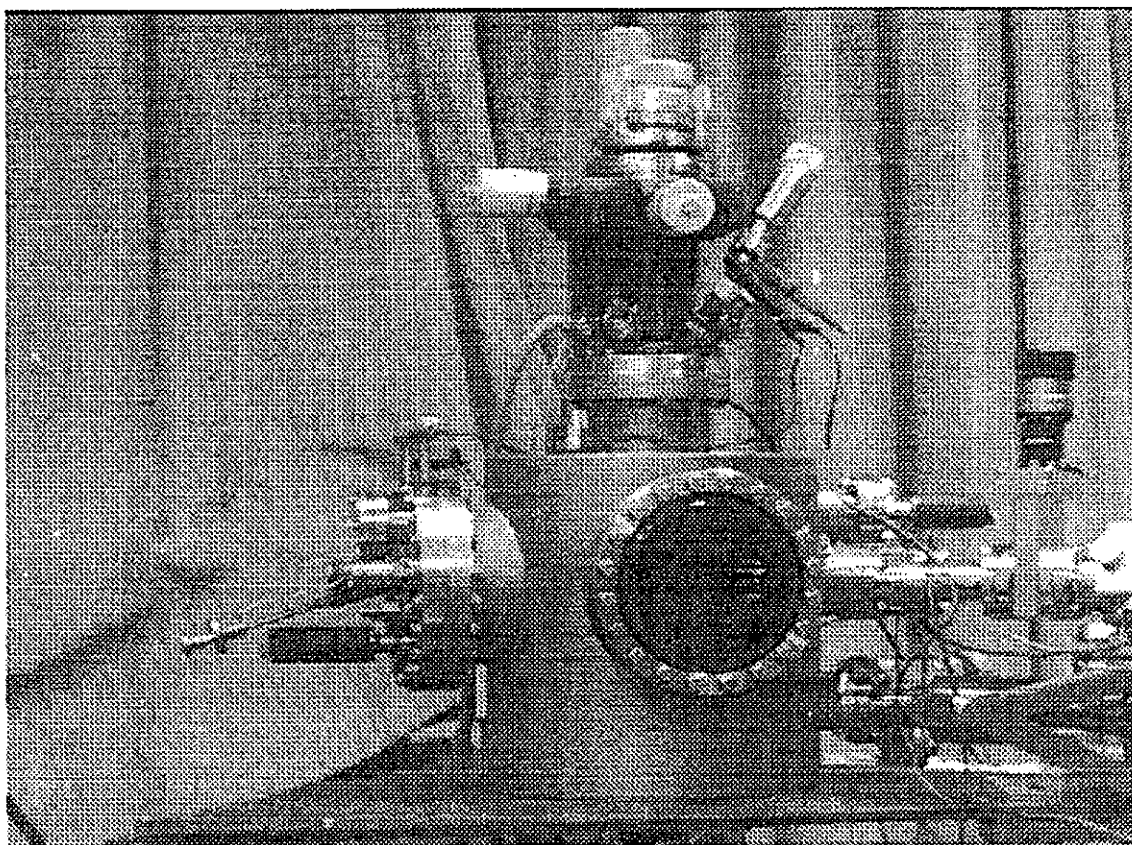


Figura A.1: Sistema experimental en el que se han realizado todas las medidas presentadas en esta memoria. Se ve en la fotografía la campana de ultra alto vacío con la ventana principal en el centro, la brida que porta el STM a la izquierda y el manipulador en la parte superior. A la derecha se pueden ver las bridas donde se sitúan los evaporadores, el sistema de transferencia, el cañón de iones etc. A la óptica de LEED se accede visualmente a través de una ventana en la parte de atrás de la campana.

## A.2 LEED: Instrumentación y análisis de datos

### A.2.1 Instrumentación

Las medidas de difracción de electrones presentadas en esta memoria han sido realizadas con dos sistemas de adquisición distintos, aunque la óptica de LEED fue la misma en ambos casos. Los dos utilizan una cámara de vídeo emplazada fuera del sistema de vacío para medir la intensidad luminosa producida por el impacto de los electrones sobre una pantalla fosforescente situada dentro. Este método se denomina vídeo LEED (VLEED). El procedimiento de medida es muy similar en ambos casos y las mayores diferencias provienen de la evolución tecnológica en los aproximadamente 10 años que separan ambos diseños. El primero de ellos, más antiguo, fue aportado por la cátedra de Física del Estado Sólido de la Universidad de Erlangen-Nürnberg (Alemania) donde fue desarrollado y es del tipo AUTOLEED basado en un ordenador ATARI. El montaje se ha descrito con detalle [Gem90] y ha sido empleado previamente con éxito en el mismo sistema de vacío [Fig95b, Fig96, Mül96a].

El segundo sistema (Aida-PC) ha sido adquirido por el laboratorio y puesto a punto por el autor en el transcurso del presente trabajo. Ha sido diseñado también bajo la supervisión de la Universidad de Erlangen y está basado en un ordenador PC's compatible Intel. Se da a continuación un breve resumen de sus características más importantes y se dejan los detalles para su consulta en las referencias [Wed95, Hei95].

El montaje experimental se muestra esquemáticamente en la figura A.2. A la derecha se representa la óptica LEED dentro de la campana de ultra alto vacío. El equipamiento básico para la medida de intensidades consiste en una cámara CCD (b/n) y un ordenador de tipo PC con un microprocesador Pentium a 100 MHz equipado con una tarjeta digitalizadora de vídeo que recibe la señal procedente de la cámara. La resolución de la tarjeta es de 768x576 pixels y su rango dinámico de 8 bits. Por medio de un potenciómetro se puede optimizar el ajuste entre los rangos de la tarjeta digitalizadora (de 0 a 255) y la señal de la cámara. Asimismo cuenta el PC con una tarjeta de adquisición de datos AXIOM AX5621 con 8 canales diferenciales analógico-digitales (AD) y 2 canales digital-analógicos (DA) de 16 bits de resolución a una frecuencia de 50 kHz. El equipo se completa con un monitor de vídeo que permite observar en todo momento la imagen captada por la cámara.

La tarjeta de vídeo digitaliza la imagen del patrón de difracción y la almacena temporalmente en un registro interno de 3 Mbytes. El programa de control permite definir hasta un máximo de 8 "ventanas" en la imagen digitalizada, en el interior de las cuales se mide la intensidad. También permite fijar los valores de las energías inicial y final así como el incremento de energía entre cada dos medidas consecutivas (normalmente se utiliza 0.5 eV). El ordenador genera a través de uno de los convertidores DA una rampa de voltaje que produce en la unidad de control de la óptica LEED el barrido

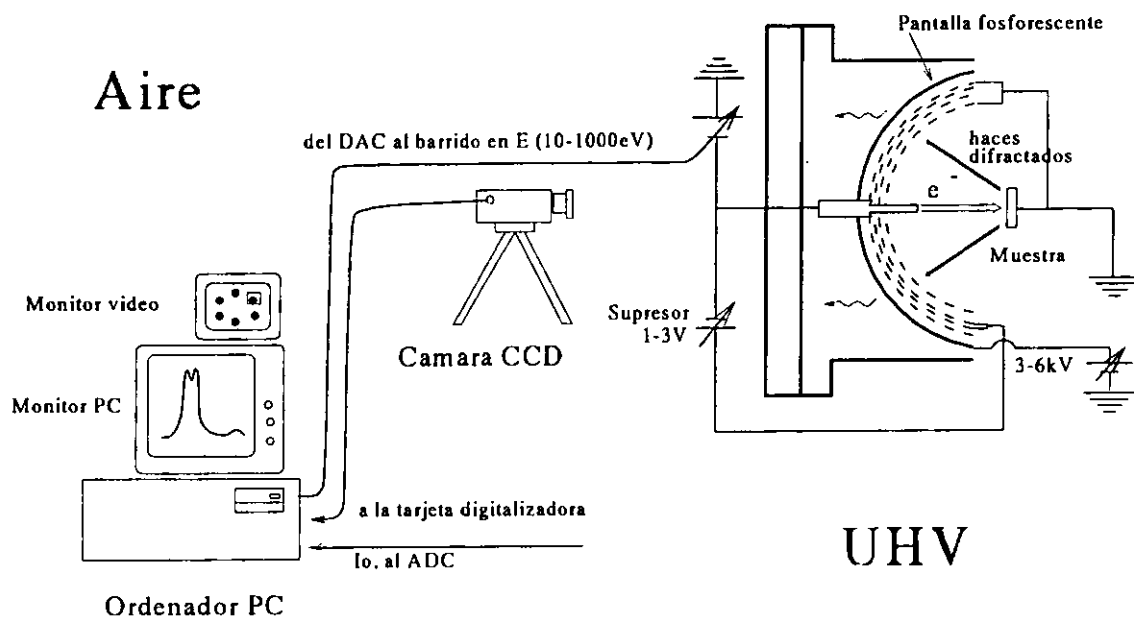


Figura A.2: Montaje esquemático para medir intensidades difractadas de LEED por medio de una cámara de vídeo (Vídeo-LEED). La parte de la derecha muestra la óptica LEED alojada en el interior de la campana de ultra alto vacío. En la parte de la izquierda, al aire, se encuentra el resto del equipo necesario.

en energía deseado. Con este barrido se mueven en la pantalla los haces difractados en dirección al haz especular (00) a la vez que varían sus intensidades. Por ello el programa debe “perseguir” dichos haces, esto es, hacer que las ventanas de medida se encuentren siempre localizadas sobre las reflexiones. Para ello proporciona distintos modos de medida, que se describen brevemente a continuación.

El modo más común es el denominado “follow”, en el que se almacena la posición del punto más brillante. Sobre él se centrará la ventana en la siguiente imagen digitalizada. El procedimiento funciona bien siempre que la reflexión sea suficientemente intensa. En aquellos valores de la energía en los que la curva I-V se aproxime a 0, la ventana corre el peligro de perder la reflexión. Para evitarlo, el programa permite definir una intensidad umbral, por debajo de la cual no se aplica el procedimiento anterior sino que se extrapola la trayectoria previa de acuerdo a una ley proporcional a  $\sqrt{E}$  de acuerdo a la relación 1.4. Otro modo útil es el denominado “repeat”, en el que las trayectorias de las ventanas se toman de un experimento anterior. Es muy conveniente cuando se han podido registrar en buenas condiciones de medida (por ejemplo, en una superficie limpia) y se quieren medir posteriormente las intensidades en los mismos

lugares del espacio recíproco tras depositar una película, adsorber un gas etc. Para ello es necesario mantener la geometría relativa entre la muestra, el haz de electrones y la cámara. Hay otros modos de medida que no se utilizan tan habitualmente, pero pueden ser de utilidad en ocasiones señaladas.

Durante la toma de datos se observan en tiempo real las intensidades medidas en la pantalla del ordenador y el patrón LEED con las ventanas superpuestas en el monitor de vídeo. Esto permite el control de la medida en todo momento. Por ejemplo, para realizar medidas de LEED a incidencia normal se requiere una precisión en ésta del orden de  $0.5^\circ$ . Sólo se puede verificar si la incidencia es suficientemente buena comparando entre sí las curvas I-V de reflexiones equivalentes por simetría, pues ésta sólo es completa a incidencia normal. El programa permite calcular el grado de similitud entre varias curvas a través del factor de Pendry  $R_P$  para poder corregir así el ángulo de incidencia. Esta suele ser la parte más laboriosa del proceso de medida, y se prolonga normalmente hasta que se obtiene entre haces "equivalentes"  $R_P^{sim} < 0.1$ . Hay estudios sistemáticos que demuestran que las desviaciones residuales de la incidencia normal, una vez conseguido este nivel de acuerdo, se pueden corregir promediando las curvas de reflexiones equivalentes [Bay95], lo que también mejora la relación señal-ruido en los datos y mitiga la influencia de posibles irregularidades, por ejemplo, inhomogeneidades en la luminosidad de la pantalla. Las curvas así obtenidas son normalizadas a la corriente del cañón de electrones y suavizadas varias veces por el procedimiento de tres puntos. El resultado es lo que se representa gráficamente a lo largo de este trabajo con el nombre de "curvas I-V experimentales". Por otra parte, estas curvas entran en el proceso de análisis, en el que se intentan reproducir calculando las intensidades para distintos modelos estructurales. El procedimiento se describe brevemente en el apartado A.2.2.

El programa permite registrar la intensidad dentro de una ventana y corregir la influencia del fondo difuso. Contribuyen a éste principalmente los electrones dispersados con pequeñas pérdidas de energía por creación de fonones o pares electrón-hueco, la luminosidad residual en la campana de vacío y la corriente en oscuridad de la cámara (la señal presente con el objetivo cerrado). Se efectúa dicha corrección restando a la intensidad sumada sobre todos los pixels de la ventana el promedio de la medida en los pixels del marco. El procedimiento aporta una corrección suficientemente buena siempre que no se pretendan medir intensidades difusas.

Las curvas I-V se normalizan a la corriente  $I_0$  del cañón de electrones. Con este fin, el ordenador registra a través de uno de los convertidores AD una señal proporcional al número de electrones que abandonan el cañón e inciden sobre la muestra. La electrónica de control proporciona dicha señal como la caída de potencial en una resistencia de  $10\text{ k}\Omega$  situada entre la tierra "interna" de la electrónica y la tierra de la campana, a la que está conectada la muestra. Para poder medirla, por tanto, es necesario no cortocircuitar ambas tierras, para lo que se requiere, en particular, que



la programación de energía del canal DA a la electrónica de control esté aislada de tierra. Si no es el caso, será necesario intercalar un amplificador de aislamiento (con ganancia 1) en ese circuito.

### A.2.2 Cálculo de intensidades

Los ajustes a los datos experimentales LEED presentados en esta memoria han sido realizados por Dr. Stefan Müller, del grupo de Prof. Dr. Klaus Heinz de la Universidad de Erlangen-Nürnberg en el marco de un programa de cooperación entre ambas universidades. Se han empleado los códigos de Van Hove [VHo79]. Hay varios textos en los que se describe la teoría dinámica de la difracción de electrones (por ejemplo, [Pen74, VHo79]); nos limitaremos aquí a exponer brevemente el esquema de cálculo seguido.

El punto de partida de los cálculos es la ecuación de Schrödinger para un electrón en el potencial de una superficie cristalina [Mül96b]:

$$\left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \mathbf{V} + V_0 \right) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (\text{A.1})$$

El potencial dispersor  $\mathbf{V}$  se describe en la aproximación de "muffin tin", en la que se consideran potenciales atómicos con simetría esférica hasta una cierta distancia del átomo en cuestión. Fuera de esas esferas el potencial es constante (cero). Superpuesto a los potenciales atómicos se encuentra un potencial complejo e independiente de la posición  $V_0 = V_{0r} + iV_{0i}$ , denominado "potencial interno". Su parte real,  $V_{0r}$ , describe la disminución media efectiva de potencial y por tanto, el aumento de la energía cinética que experimentan los electrones al penetrar en el sólido (efecto de refracción). La parte imaginaria,  $V_{0i}$ , da cuenta de la atenuación que experimenta el haz de electrones por procesos inelásticos, principalmente excitación de plasmones y pares electrón-hueco. Por el principio de incertidumbre, la semianchura de los picos en las curvas  $I(V)$  vale  $2V_{0i}$ . La determinación directa de  $V_{0r}$  y  $V_{0i}$  a partir de datos experimentales no es posible, por lo que ambos se toman como parámetros ajustables en el transcurso del análisis estructural.

El cálculo del estado de dispersión  $|\Psi\rangle$  se puede reducir al cálculo de la matriz  $\mathbf{T}$  definida mediante  $\mathbf{V}|\Psi\rangle = \mathbf{T}|\vec{k}_0\rangle$ . Para ello se utiliza el operador de Green  $\mathbf{G}_0 \equiv \left( E - V_0 - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right)^{-1}$  para un electrón libre en un estado de onda plana  $|\vec{k}_0\rangle$ . Se obtiene

$$|\Psi\rangle = (1 + \mathbf{G}_0 \mathbf{T}) |\vec{k}_0\rangle, \quad (\text{A.2})$$

de donde se llega a la ecuación de Lippmann-Schwinger para la matriz  $\mathbf{T}$ :

$$\mathbf{T} = \mathbf{V} + \mathbf{V} \mathbf{G}_0 \mathbf{T}, \quad (\text{A.3})$$

o bien

$$\mathbf{T} = (1 - \mathbf{V}\mathbf{G}_0)^{-1}\mathbf{V}. \quad (\text{A.4})$$

El cálculo de  $\mathbf{T}$  se realiza mediante inversión de matrices y resuelve de manera autoconsistente el problema de dispersión. Ahora podemos calcular la transferencia de intensidad de un haz de electrones incidente con la dirección  $\vec{k}_0$  hacia la dirección  $\vec{k}_g$  como el módulo al cuadrado de la amplitud de transición:

$$I(\vec{k}_0, \vec{k}_g) = |A_0(\vec{k}_0, \vec{k}_g)|^2 = | \langle \vec{k}_g | (1 + \mathbf{G}_0\mathbf{T}) | \vec{k}_0 \rangle |^2. \quad (\text{A.5})$$

El cálculo de la matriz  $\mathbf{T}$  se realiza en tres pasos. En primer lugar se calcula la dispersión por átomos individuales. Puesto que es un proceso con simetría esférica, las matrices atómicas  $\mathbf{t}^i$  son diagonales en el espacio de momentos angulares y se pueden escribir en términos de un número *finito* de desfases  $\delta_l$ . Éstos se calculan por un procedimiento de Hartree-Fock relativista y se les hace complejos para tener en cuenta de una forma fenomenológica los efectos de temperatura finita, a modo de un factor Debye-Waller efectivo. La matriz  $\mathbf{T}$  en la ecuación A.4 se puede escribir como una serie de Born ( $\mathbf{T} = \mathbf{V} + \mathbf{V}\mathbf{G}_0\mathbf{V} + \mathbf{V}\mathbf{G}_0\mathbf{V}\mathbf{G}_0\mathbf{V} + \dots$ ) y, teniendo en cuenta que el potencial  $\mathbf{V}$  es la suma de los potenciales atómicos, se llega al siguiente desarrollo:

$$\mathbf{T} = \sum_i \mathbf{t}^i + \sum_{i,j}^{i \neq j} \mathbf{t}^i \mathbf{G}_0 \mathbf{t}^j + \sum_{i,j,k}^{i \neq j \neq k} \mathbf{t}^i \mathbf{G}_0 \mathbf{t}^j \mathbf{G}_0 \mathbf{t}^k + \dots \quad (\text{A.6})$$

Esta relación ofrece la posibilidad de construir  $\mathbf{T}$  en términos de procesos de dispersión de orden creciente, siendo cada uno suma de eventos únicos de dispersión.

A partir de las matrices atómicas se construye la matriz de dispersión de una capa desarrollando las ondas esféricas emergentes de un determinado átomo en términos de ondas esféricas centradas en las posiciones de los átomos vecinos [Hei95]. Finalmente, para construir la matriz  $\mathbf{T}$  total del cristal se han de ensamblar las matrices de dispersión de las capas. Debido a la simetría de translación, es conveniente expresar dichas matrices en la representación de momentos lineales. Para ello se desarrolla la amplitud de dispersión en un conjunto de ondas planas con momentos paralelos ( $\mathbf{k}_{0\parallel} + \mathbf{g}$ ) para producir amplitudes  $M_{gg'}^{\pm\pm}$ . Los signos  $\pm$  indican la dirección de las ondas planas incidentes y emergentes. Las matrices  $\mathbf{M}$  se utilizan para apilar las capas y producir las amplitudes de difracción por la superficie. Para ello se ha usado en este trabajo el método del doblado de capas [Pen74], en el que las capas adyacentes se acoplan paso a paso de manera que por cada inversión de matriz el número de capas se multiplica por 2.

### Mezclas de dominios: suma de intensidades

El método descrito anteriormente asume simetría perfecta de traslación en las direcciones paralelas a la superficie y calcula la intensidad difractada sumando "cohe-

rentemente", es decir, sumando las *amplitudes* difractadas por todos los átomos. Es evidente, por tanto, que este procedimiento es insuficiente cuando no se da esa simetría perfecta en la superficie, por ejemplo, cuando están presentes *dominios* con distinta estructura. Éste resulta ser el caso en muchos de los ajustes presentados en este trabajo. La intensidad difractada resultante en presencia de varios dominios es igual a la suma de las *intensidades* (suma "incoherente") producidas por cada uno de ellos si se cumple alguna de las siguientes condiciones:

- si el tamaño de los dominios es *mayor* que la longitud de coherencia del instrumento empleado para observar la difracción. Para una óptica de LEED convencional se estima ésta en menos de  $100\text{\AA}$  [Prk71].
- siendo el tamaño de dominios *menor* que la longitud de coherencia, está aún justificado siempre que éstos se encuentren distribuidos *al azar* sobre la superficie, esto es, sin correlaciones entre ellos.

En el caso de tener un único dominio en la superficie con una estructura no excesivamente complicada, por ejemplo una  $(1\times 1)$ , se pueden variar los parámetros en ella de forma convencional, es decir, calculando las intensidades para cada valor de los parámetros y comparando con el experimento. Si por ejemplo, se varían únicamente las tres primeras distancias interplanares con 10 valores de prueba por cada una, se deben calcular un total de  $10^3$  estructuras distintas, un número que puede ser abordado sin problemas. Sin embargo, con dos dominios diferentes, el número de estructuras de prueba se eleva a  $(10^3)^2=10^6$ . Es evidente que con más dominios aún, de mayor complejidad y debiendo variar también las proporciones relativas entre ellos, este esquema se hace impracticable. Por ello se ha utilizado en los ajustes de este trabajo un método automatizado encaminado a la determinación de las estructuras de los diferentes dominios y de sus contribuciones relativas. Se trata de una modificación del algoritmo de muestreo aleatorio descrito en la referencia [Ktk97]. Básicamente, su funcionamiento consiste en un camino aleatorio en el espacio de parámetros comenzando desde distintos puntos elegidos también al azar, con el fin de eludir mínimos locales. Las coordenadas de cada punto de este espacio corresponden a un conjunto de parámetros y por tanto a un modelo estructural. En el entorno del punto de partida, el algoritmo escoge aleatoriamente un punto de destino y se desplaza a él si proporciona un mejor ajuste con los datos experimentales. El tamaño de ese entorno y, por tanto, la longitud del "paso" en el camino aleatorio está dada por una distribución de Gauss cuya anchura es menor cuanto mejor sea el grado de acuerdo ya alcanzado [Scf96]. El procedimiento consigue un compromiso entre la minimización del tiempo de cálculo y el rechazo de mínimos locales [Ktk97]. Cuando tras un cierto número de iteraciones, un número suficiente de "individuos" acaban en el mismo lugar del espacio de parámetros, caracterizado además por el mínimo valor de  $R_p$ , se considera que el pro-

ceso ha convergido y se toman los parámetros correspondientes a esa estructura como los de “mejor ajuste” a los datos experimentales.

### LEED tensorial

Es fácil ver que el tiempo de computación requerido para el proceso de ajuste de las intensidades LEED utilizando un procedimiento completamente dinámico como el presentado anteriormente, aumenta enormemente con la complejidad de la estructura. Así, por ejemplo, reconstrucciones con celdas unidad de gran tamaño como la  $(4 \times 4)$  que forma el Pb sobre Cu(111) (capítulo 4) se hacen intratables, sobre todo si, como es el caso, es necesario determinar las posiciones atómicas en varias capas. Para abordar estas estructuras se ha desarrollado en los últimos años un procedimiento extraordinariamente potente y versátil denominado LEED tensorial (TLEED) [Rou86, Rou89, Rou92]. En este trabajo se ha utilizado dicho método en los ajustes dinámicos presentados en el capítulo 4. A continuación se describen brevemente sus fundamentos.

La idea principal es partir de una estructura de referencia, calculada dinámicamente y tratar pequeñas variaciones sobre ella como perturbaciones. Por ejemplo, considerando variaciones  $\delta \mathbf{r}_j$  en las posiciones  $\mathbf{r}_j$  atómicas, se deben modificar las matrices de dispersión en la forma

$$\mathbf{t}^{j'} = \mathbf{t}^j + \delta \mathbf{t}^j(\delta \mathbf{r}_j). \quad (\text{A.7})$$

Las nuevas matrices  $\mathbf{t}^{j'}$  ya no son diagonales en el espacio de momentos angulares. Se pueden calcular las variaciones  $\delta \mathbf{t}^j$  haciendo uso del propagador  $G$  que convierte ondas esféricas centradas en  $\mathbf{r}_j$  en un conjunto de ondas esféricas centradas en  $\mathbf{r}_j + \delta \mathbf{r}_j$ :

$$\delta t_{jLL'} = \sum_{L''} G_{LL''}(\delta \mathbf{r}_j) t_{L''} G_{L''L'}(-\delta \mathbf{r}_j) - t_{ji} \delta w, \quad (\text{A.8})$$

donde se ha usado la notación abreviada  $L = (l, m)$ . Con esto se calcula la variación a primer orden en la amplitud de dispersión

$$\delta A(\vec{k}_0, \vec{k}_g) = \sum_j \langle \vec{k}_g | \delta \mathbf{t}^j | \vec{k}_0 \rangle. \quad (\text{A.9})$$

En la representación de momentos angulares se tiene

$$\delta A = \sum_j \sum_{LL'} T_{jLL'} \delta t_{jLL'}, \quad (\text{A.10})$$

lo que permite calcular el cambio en las intensidades difractadas mediante

$$I = |A_0 + \delta A|^2. \quad (\text{A.11})$$

Las cantidades  $T_{jLL'}$  son las componentes de un *tensor* y de ahí recibe su nombre el procedimiento. La gran ventaja es que dependen sólo de la estructura de referencia

por lo que, una vez calculado, se pueden determinar las intensidades producidas por un gran número de estructuras de prueba aplicando las ecuaciones A.8-A.11 con muy poco esfuerzo computacional. Para determinar la estructura que minimiza el factor  $R_P$  se utiliza, al igual que en los ajustes por mezclas de dominios, un algoritmo de búsqueda por muestreo aleatorio en el espacio de parámetros [Kit97].

La simplificación física empleada por el método consiste en despreciar la dispersión múltiple entre las *correcciones* a los potenciales [Hei95]. El rango de validez de la aproximación puede llegar hasta desplazamientos atómicos de  $0.5\text{\AA}$  respecto a la estructura de referencia. En cualquier caso, el resultado final obtenido debe ser verificado por medio de un cálculo dinámico.

El método se puede aplicar no sólo a variaciones en las posiciones atómicas como se ha considerado aquí, sino que también se ha extendido con gran éxito a variaciones en la identidad química de los átomos [Döl93] y al tratamiento de vibraciones en superficies [Löf94]. Se trata sin duda de uno de los mayores avances producidos en los últimos años en el campo de la teoría de LEED.

### Cuantificación del ajuste: Factor de Pendry

El ajuste de los datos de LEED es un proceso de “prueba y error” en el que las intensidades calculadas para un determinado modelo estructural son comparadas con el experimento y es admitido aquél que proporciona un mejor acuerdo con los datos experimentales. Para cuantificar el grado de acuerdo entre dos curvas se han definido varios “factores de fiabilidad” en la literatura. En este trabajo se ha usado sistemáticamente el factor de Pendry  $R_P$ , que es el que ha alcanzado el mayor grado de consenso entre la comunidad de LEED. Sus principales virtudes son las siguientes:

1. valora más fuertemente las *posiciones* de los picos que sus alturas; esto es conveniente, pues las intensidades absolutas en LEED pueden venir afectadas, por ejemplo, por inhomogeneidades en la pantalla
2. hace intervenir solamente las derivadas de orden *primero* de las curvas experimentales, con lo que se evitan problemas de amplificación excesiva del ruido presente en los datos
3. permite definir una *varianza* con la que estimar los errores estadísticos (ver más abajo).

El factor de Pendry entre dos curvas  $I_{exp}(E)$  e  $I_{teo}(E)$  se define [Pen80] mediante la expresión:

$$R_P \equiv \frac{\int (Y_{exp} - Y_{teo})^2 dE}{\int (Y_{exp}^2 + Y_{teo}^2) dE}, \quad (\text{A.12})$$

en la que la función  $Y$ , definida como

$$Y \equiv \frac{L}{1 + V_{0i}^2 L^2} \quad (\text{A.13})$$

tiene una relación directa con  $L$ , la derivada logarítmica de  $I(E)$

$$L(E) \equiv \frac{1}{I(E)} \frac{dI(E)}{dE}. \quad (\text{A.14})$$

La razón de usar la función  $Y(E)$  en lugar de la derivada logarítmica  $L(E)$  es evitar la contribución excesiva de regiones con  $I \approx 0$ , que son más propensas a errores experimentales.

El factor de Pendry toma el valor 0 cuando las dos curvas son idénticas, 1 cuando son estadísticamente independientes y 2 cuando están anticorrelacionadas. Se considera que un ajuste ofrece un buen acuerdo con el experimento cuando  $R_P < 0.2$ ; por debajo de 0.1 el acuerdo es excelente. En este sentido numérico, es más “exigente” que otros factores de uso más antiguo en LEED, como el de Zanazzi-Jona [Zan77] o los de mínimos cuadrados [VHo77].

Pero la ventaja más importante es la posibilidad de definir una varianza de  $R_P$ . Se hace mediante la expresión [Pen80]:

$$\text{var}(R_P) = R_P^{\min} \sqrt{\frac{8V_{0i}}{\Delta E}}, \quad (\text{A.15})$$

donde  $R_P^{\min}$  es el valor de  $R_P$  para el modelo de mejor ajuste y  $\Delta E$  es el solapamiento total en energía de las bases de datos teórica y experimental. Se pueden descartar con una probabilidad del 66% los modelos estructurales con

$$R_P > R_P^{\min} + \text{var}(R_P). \quad (\text{A.16})$$

Asimismo, se utiliza la relación A.16 para estimar los errores en los parámetros ajustados, determinando los rangos de variación en torno a éstos en los que el ajuste no empeora en una cantidad superior a  $R_P^{\min} + \text{var}(R_P)$ . A este respecto conviene destacar un aspecto: de esta forma se estiman únicamente los errores *estadísticos*, esto es, los que afectan a la *precisión* de los valores presentados. La posible influencia de errores *sistemáticos* tanto en la teoría como en el experimento queda fuera de esta consideración, con lo que la *exactitud* (acuerdo con la “realidad”) de los valores obtenidos no puede ser cuantificada. Puesto que ésta, como es obvio, no se conoce, solamente la comparación con resultados obtenidos por otras técnicas puede ser de ayuda.

La relación A.15 expresa el hecho de que la precisión de una medida depende de la raíz cuadrada del número de datos independientes. Teniendo en cuenta la semianchura típica de los picos ( $2 V_{0i}$ ), el número de ellos se estima en

$$N = \frac{\Delta E}{4V_{0i}} \quad (\text{A.17})$$

para unas curvas de extensión total  $\Delta E$ . Considerando un pico en un espectro I - V como una unidad de información estructural, el número  $N$  se puede interpretar razonablemente como la cantidad de puntos estadísticamente independientes en los espectros, estimación que peca, si acaso, de conservadora [Pen80]. Esto determina a su vez el número máximo de parámetros que se pueden extraer de un ajuste. Se considera que se necesitan tres puntos independientes por parámetro, pues tres son los necesarios para ajustar un máximo mediante, por ejemplo, una función parabólica. En los ajustes presentados en este trabajo, el número de parámetros ajustados está siempre por debajo de esta cota. Únicamente en los ajustes del capítulo 3 se está cerca del límite, debido a la reducción de  $\Delta E$  a causa de la gran simetría de los patrones de difracción. En esos casos, se incluye una discusión detallada del problema y se reduce el número de parámetros libres utilizando información previa.

### A.3 STM: Instrumentación

El STM empleado en este trabajo fue construido en los talleres de la Universidad según se describe en la referencia [Vaz92]. La punta se encuentra en el eje de un piezoeléctrico cilíndrico que ejecuta los barridos en  $x$  y en  $y$  además del movimiento en  $z$ . Concéntrico con el anterior, otro piezoeléctrico más grueso porta una base de aluminio anodizado sobre la que descansa la muestra. Este segundo piezoeléctrico proporciona los desplazamientos ("offsets") en  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Los dos piezos están divididos en cuatro sectores en la cara externa, a los que se aplican las tensiones  $\pm V_x$  y  $\pm V_y$  y un único sector en la interna, que recibe la tensión  $\pm V_z$ .

El acercamiento de la muestra a la punta hasta el rango de túnel se realiza de modo inercial, aplicando una rampa de voltaje con forma de diente de sierra asimétrico al sector  $z$  del piezoeléctrico externo hasta que la electrónica detecta una corriente de túnel.

El diseño de piezos concéntricos proporciona al STM una gran estabilidad, pues su simetría ofrece una corrección de primer orden frente a derivas térmicas. Asimismo, su compacidad le confiere una gran rigidez con una mínima frecuencia de resonancia del orden de 10 kHz. Para aislar el conjunto de vibraciones externas de baja frecuencia, se dispone de tres etapas de amortiguación: la cabeza descansa sobre tres planchas de acero separadas por vitones contrapeados. El conjunto pende de cuatro muelles unidos

entre sí dos a dos por vitones y, finalmente, toda la campana se apoya sobre planchas y rodillos de silicona.

La electrónica de control es comercial (RHK STM100). El bucle de realimentación es analógico con respuesta en frecuencia de hasta  $\sim 30$  kHz. La electrónica genera los barridos en  $x$  e  $y$  digitalmente, con 12 bits de resolución. Estas señales son multiplicadas posteriormente en amplificadores de alto voltaje hasta un máximo de  $\pm 130$  V y mueven los piezoeléctricos hasta típicamente  $1\mu\text{m}$  en  $x$  e  $y$  y unos  $3000\text{\AA}$  en  $z$ , si bien estos valores dependen del espesor de las cerámicas piezoeléctricas utilizadas.

La toma de datos se realiza con un ordenador PC-386 mediante una tarjeta de adquisición DATA TRANSLATION DT2821-F, que cuenta con 8 canales diferenciales AD y 2 DA. Pueden funcionar a frecuencias de hasta 150 kHz y 130 kHz, respectivamente, con una resolución de 12 bits. Además, la tarjeta dispone de 16 líneas digitales de entrada y salida. El programa de adquisición y análisis de datos ha sido descrito en [Vaz92] y cuenta con opciones para tomar imágenes de topografía, corriente, realizar espectroscopía etc. Permite restar un plano o paraboloides ajustado a la imagen o a parte de ella, realizar cortes, medir áreas, aplicar distintos tipos de filtrado, calcular transformadas de Fourier bidimensionales y realizar tratamientos espectrales de las imágenes... Algunas de estas opciones han sido añadidas durante el desarrollo de este trabajo, haciendo uso de la ventaja decisiva de tratarse de un programa elaborado íntegramente en el laboratorio, con lo que puede ser modificado y recompilado en cualquier momento para incluir las opciones que se consideren adecuadas para una aplicación concreta.

Las puntas utilizadas en este trabajo han sido alambres de W policristalino de 1.0 mm de espesor. Se cortaron por ataque electroquímico en una solución de NaOH, lo que las deja ya lo suficientemente afiladas para su uso en el STM. Eventualmente, con el fin de mejorar sus características de resolución y estabilidad se emplearon tratamientos *in situ* como variaciones de corriente y voltaje túnel, impactos controlados contra la superficie, etc.

## A.4 Espectroscopía Auger: Calibración de recubrimientos

La espectroscopía de electrones Auger (AES) es una de las técnicas de superficies más antiguas. Permite verificar la limpieza y estimar las concentraciones elementales en la región superficial, por lo que forma parte del equipamiento básico de cualquier laboratorio de Física de Superficies.

El efecto Auger es una desexcitación no radiativa en la que la energía liberada al rellenar un electrón un hueco en un nivel profundo se le comunica a un tercer electrón. Éste escapa del átomo con una energía cinética determinada por las energías de liga-



dura de los tres niveles involucrados. Puesto que éstas son propias del elemento en cuestión, el análisis en energía de los electrones emitidos por una superficie contiene información sobre las especies químicas presentes. Por otra parte, a las energías cinéticas típicas a las que aparecen las transiciones Auger (entre 30 y 1500 eV), los recorridos libres medios de los electrones son del orden de monocapas [Sea79], por lo que la profundidad de análisis de AES corresponde a la región superficial.

En este trabajo se ha empleado la AES con tres fines principales:

1. para controlar la limpieza de las superficies
2. para calibrar los espesores de las películas depositadas
3. para obtener información preliminar sobre los modos de crecimiento.

A continuación se describe la instrumentación utilizada y posteriormente se exponen los fundamentos del procedimiento seguido para la determinación de los espesores.

#### A.4.1 Instrumentación

La óptica de LEED ha sido empleada en este trabajo para la realización de medidas de AES funcionando como espectrómetro de campo retardante (RFA). En este modo de operación, el cañón produce un haz de electrones de una determinada energía cinética  $eV_0$  (en este trabajo  $V_0 = 2$  kV) que incide sobre la muestra y actúa como fuente de excitación. Como resultado de la interacción de los electrones con la materia, la muestra emite electrones según una cierta distribución en energía  $N(E)$ .

Para operar la óptica como espectrómetro, se utiliza un nuevo módulo de control que aplica una rampa de potencial negativo  $V_r$  a las rejillas de forma que sólo pasan los electrones emitidos por la muestra con energías cinéticas mayores que  $eV_r$ . Así funciona la óptica como un filtro de paso alto en energía y en la pantalla se mide una corriente  $I \sim \int_{eV_r}^{eV_0} N(E)dE$ . Puesto que las transiciones Auger aparecen como pequeños picos montados sobre una gran señal de fondo procedente de secundarios y electrones dispersados inelásticamente, resulta conveniente y es la práctica habitual en AES medir y representar  $\frac{dN(E)}{dE}$ . Para ello, se superpone a  $V_r$  una pequeña modulación sinusoidal (valores típicos:  $V_{pp} = 5$  V,  $f = 5$  kHz) y se amplifica la componente de la señal de frecuencia  $2f$  (proporcional a  $\frac{d^2I}{dE^2}$ ) por medio de un amplificador sensible a la fase o "lock-in" (la componente de frecuencia  $f$  da una señal proporcional a  $N(E)$ , la primera derivada de  $I$ ).

La adquisición de datos se realiza con la misma tarjeta y el mismo ordenador empleados para el STM (ver sección A.3). Se utiliza uno de los canales DA para programar el barrido en energía y uno de los AD para leer la señal de salida del "lock-in". El programa ha sido realizado en el transcurso de este trabajo y además de mostrar

los espectros en la pantalla durante su medida, permite seleccionar los parámetros del barrido, así como guardar, leer e imprimir los espectros.

#### A.4.2 Calibración de recubrimientos

La evolución de las intensidades de las transiciones Auger con la cantidad de material depositado contiene información sobre los modos de crecimiento [Arg89]. En efecto, si se miden y representan gráficamente las señales Auger del sustrato y del depósito frente al recubrimiento, se observa en general un comportamiento en el que la señal del sustrato se atenúa mientras que la del depósito crece hasta un valor de saturación, en primera aproximación de forma exponencial.

Asumiendo un modelo simple de crecimiento capa a capa, idealmente, no comienza la formación de islas en el nivel  $i$  hasta que no se ha cubierto por completo el nivel  $i - 1$ . La intensidad de la señal Auger del sustrato recubierto por  $n$  monocapas de adsorbato tiene la forma:

$$I_{sust}(n) = I_{sust}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n}{\lambda_{sust} \cos \theta} \right\} = I_{sust}^{\infty} \alpha_{sust}^n, \quad (A.18)$$

donde  $I_{sust}^{\infty}$  es la intensidad de la transición Auger considerada en el sustrato limpio,  $\lambda_{sust}$  es el recorrido libre medio de electrones a esa energía y  $\cos \theta$  es el ángulo de salida de los electrones que llegan al detector; en el caso de la óptica de LEED vale en promedio aproximadamente 0.8. Para la señal del depósito se puede escribir una relación análoga:

$$I_{dep}(n) = I_{dep}^{\infty} \left( 1 - \exp \left\{ -\frac{n}{\lambda_{dep} \cos \theta} \right\} \right) = I_{dep}^{\infty} (1 - \alpha_{dep}^n), \quad (A.19)$$

en la que  $I_{dep}^{\infty}$  es la intensidad de la señal Auger de una muestra volúmica o, en su defecto, de una película del adsorbato con un espesor mucho mayor que los recorridos libres medios de los electrones de las energías en cuestión;  $\lambda_{dep}$  se refiere al recorrido libre medio a la energía de la transición del depósito;  $\alpha_{sust} = \exp \{ -n/\lambda_{sust} \cos \theta \}$  es la atenuación de la señal del sustrato a través de una monocapa de material, con  $\lambda$  expresada en MC. Las relaciones correspondientes en el caso del depósito son inmediatas.

A partir de las ecuaciones anteriores se llega a la siguiente relación para los cocientes de las dos señales:

$$\frac{I_{sust}}{I_{dep}} = S \frac{\alpha_{sust}^n}{1 - \alpha_{dep}^n}, \quad (A.20)$$

donde  $S = I_{sust}^{\infty}/I_{dep}^{\infty}$  representa el cociente entre las señales Auger de muestras volúmicas de ambos elementos medidas en las mismas condiciones.

En las expresiones anteriores,  $n$  representa el número *entero* de monocapas depositadas. Si el crecimiento procede de forma perfecta capa a capa, las curvas Auger para

recubrimientos fraccionarios estarán formadas por tramos rectos que unen entre sí los valores dados por las relaciones A.18 y A.19 para los recubrimientos correspondientes a números enteros de monocapas.

La relación para el cociente A.20 se puede utilizar para determinar el recubrimiento, siempre que se conozcan los parámetros  $\alpha$ . Determinarlos con suficiente exactitud es el principal problema. Se puede hacer si se tiene al menos un punto de calibración, es decir, si se conoce el recubrimiento en algún punto de la gráfica de Auger.

De acuerdo con lo anterior, si el crecimiento procede de forma capa a capa, debería ser posible detectar experimentalmente el completado de monocapas como cambios en la pendiente ("breaks") en las curvas Auger cuando se ajustan éstas a tramos rectos, lo que efectivamente se hace habitualmente [Arg89].

El problema es que esos cambios de pendiente son en general difíciles de detectar porque nunca se da un crecimiento capa a capa ideal en sistemas heteroepitáxicos. Por ejemplo, incluso en uno de los sistemas considerados como modelo, Co/Cu(100), se ha observado tanto por medio de TEAS y MEED [deM89] como de STM [Scm92] que el crecimiento de las dos primeras monocapas es imperfecto, esto es, la segunda comienza a poblarse apreciablemente antes de que la primera esté completa. Los cambios de pendiente siguientes son menos pronunciados aún. Estas razones, unidas a la dispersión propia de los datos, hacen que las curvas Auger experimentales no estén formadas nunca estrictamente por tramos rectos. Por ello, en ocasiones no está clara la presencia y naturaleza de los "breaks" y en consecuencia, se pueden cometer errores considerables en la determinación de los recubrimientos. Los sistemas como Co/Cu(111) en los que no se da crecimiento capa a capa son peores aún desde este punto de vista, pues las curvas son siempre suaves y no presentan cambios de pendiente inequívocos.

Una solución a este problema se obtiene cuando se puede determinar por otro método, independiente de las señales Auger, el punto de calibración deseado, por ejemplo, cuando uno es capaz de determinar el momento en el que el recubrimiento vale exactamente una monocapa. La información independiente puede provenir de la medida de la función de trabajo o la intensidad difractada de algún tipo de partícula (electrones, átomos neutros, rayos X a incidencia rasante) que sea sensible a la rugosidad de la superficie. En efecto, son bien conocidas las oscilaciones en la intensidad de los haces difractados de RHEED, MEED, TEAS, SXRD, etc. cuando el crecimiento tiene lugar capa a capa y la densidad de escalones en la superficie oscila con el recubrimiento.

En el presente trabajo, se ha efectuado la calibración de las medidas de Auger a partir de la información procedente de experimentos realizados por otros miembros del laboratorio en un equipo experimental distinto, en el que se pudieron medir simultáneamente las señales Auger y MEED utilizando un analizador de espejos cilíndricos (CMA) y una pantalla fosforescente [Cam96].

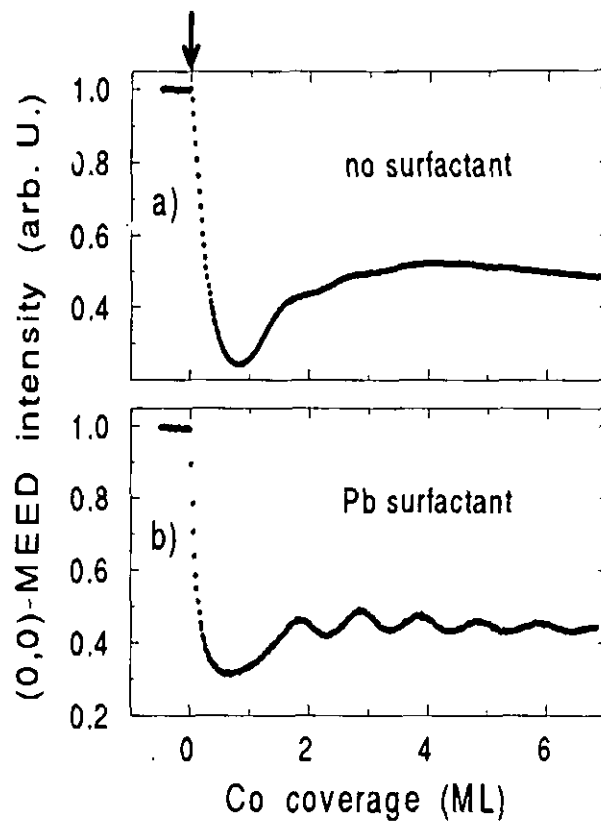


Figura A.3: Evolución de la intensidad MEED especular durante el crecimiento de Co sobre la superficie limpia Cu(111) (arriba) y sobre esa misma superficie cubierta con 1.5 MC de Pb que actúa como surfactante (abajo). La flecha indica el comienzo de la deposición de Co. La figura está extraída de la referencia [Cam96].

El sistema Co/Cu(111) no crece capa a capa de forma espontánea [Fig95b] (ver también capítulo 2), pero sí lo hace en presencia de Pb como “surfactante” (Ref. [Cam96] y capítulo 4). En la figura A.3, extraída de la referencia anterior, se ilustra la evolución de las señales MEED con el espesor de Co en ambos casos. Esto permite determinar con exactitud el recubrimiento observando en la intensidad difractada MEED las oscilaciones asociadas al llenado de capas. Así se puede representar, por ejemplo, el cociente entre las señales Auger en función del recubrimiento determinado de esa manera y establecer una relación que nos permita utilizar el valor de ese cociente medido en un experimento posterior para determinar el recubrimiento. Además, se pueden ajustar dichos datos a una expresión de la forma A.20, lo que nos proporciona unos valores *experimentales* para los recorridos libres medios de los electrones a las energías correspondientes a las transiciones Auger estudiadas. Se muestra este procedimiento

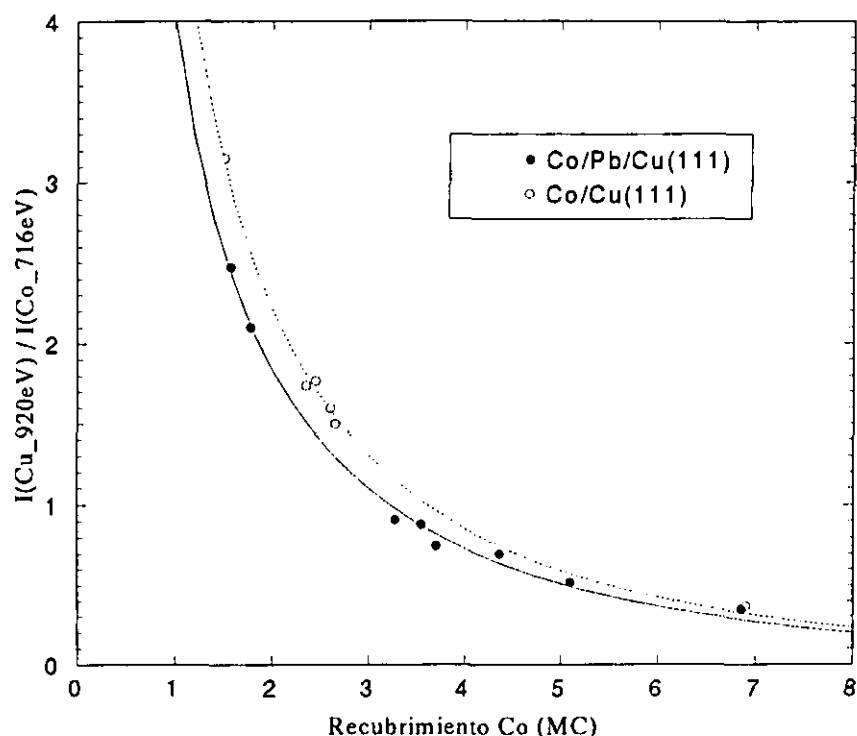


Figura A.4: Evolución de los cocientes entre las intensidades de las transiciones Auger Cu(920eV) y Co(716eV) durante el crecimiento de Co sobre Cu(111) con y sin Pb como surfactante. Los recubrimientos fueron determinados contando oscilaciones MEED en el caso de deposición con surfactante y a partir del ritmo de evaporación, determinado de esa manera, en el caso sin surfactante, en el que no se observan oscilaciones. Las líneas representan ajustes a la expresión A.20. Datos facilitados por J. Camarero [Cam95].

en la figura A.4. Los parámetros así ajustados se han utilizado en este trabajo para calcular los recubrimientos en función de los cocientes de Auger experimentales en los sistemas Co/Cu(111), Cu/Co(0001), bicapas Cu/Co/Cu(111), etc. tanto con como sin la presencia de Pb como surfactante. El procedimiento es válido bajo la suposición de que los recorridos libres medios no dependen del material considerado, sino sólo de la energía cinética de los electrones. En el presente sistema está justificado, pues los metales Co y Cu tienen densidades atómicas y distancias interplanares muy similares, por lo que su capacidad para atenuar una determinada señal Auger debe ser muy parecida. Otra suposición implícita en el razonamiento es, en el caso de crecimiento con una monocapa de Pb como surfactante, que ésta atenúa por igual las señales de ambos elementos, lo que parece razonable como primera aproximación.

Del ajuste de los puntos experimentales con Pb en la figura A.4 a la expresión A.20 se obtienen los parámetros  $\alpha_{Cu}$  y  $\alpha_{Co}$ , utilizando un factor de sensibilidad  $S = 1.9$  [Dav76] para las transiciones consideradas medidas con un CMA.

Se obtiene  $\alpha_{Cu} = 0.75$  y  $\alpha_{Co} = 0.64$ , de donde se calculan unos recorridos libres medios  $\lambda_{920} = 4.8 \text{ MC} = 9.9 \text{ \AA}$  y  $\lambda_{716} = 3.1 \text{ MC} = 6.4 \text{ \AA}$ . Estos valores se comparan bien con los proporcionados por la "curva universal" [Sea79] (6.3 MC y 5.6 MC, respectivamente) aunque, lógicamente, son mucho más fiables por haber sido determinados experimentalmente para este sistema concreto. En el analizador de electrones utilizado en esta memoria (un RFA), se midió experimentalmente  $S = 1.2$  y se utilizaron las expresiones  $\alpha_{Cu} = 0.77$  y  $\alpha_{Co} = 0.67$ , obtenidas a partir de los valores anteriores corregidos por la diferente geometría del analizador.

En el caso del crecimiento sin surfactante, al no observarse oscilaciones MEED, se ha calculado el recubrimiento representado en la figura A.4 a partir del ritmo de evaporación determinado en los experimentos con surfactante. Se pueden ajustar los datos igualmente a una expresión de la forma A.20, con lo que se obtienen unos parámetros *efectivos* de atenuación útiles para calcular los recubrimientos en el caso de crecer sin surfactante. Aplicando el procedimiento anteriormente descrito se obtiene  $\alpha_{Cu} = 0.77$  y  $\alpha_{Co} = 0.72$ .

Es de destacar finalmente que los recubrimientos calculados de la manera descrita en esta sección han sido verificados por medio de similares relaciones para los picos Auger de pequeña energía, cuyos parámetros son conocidos aproximadamente por trabajos previos [Fig95b] y por conteo de áreas en imágenes de STM siempre que fue posible. Estos dos procedimientos son útiles sobre todo en el caso de recubrimientos muy pequeños para los que los cálculos utilizando los picos Auger de alta energía son más inexactos.

## A.5 Preparación de muestras

Los experimentos descritos en esta memoria han consistido en la fabricación y posterior análisis de películas epitaxiales crecidas sobre dos tipos de sustratos: Cu(111) y Co(0001). Se describen a continuación los métodos seguidos para la preparación de las muestras.

### A.5.1 Preparación de sustratos

#### Cu(111)

El cristal Cu(111) empleado tiene forma de disco de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor, con una pureza de 5N y orientado nominalmente con una precisión de  $1^\circ$  respecto de la dirección cristalográfica (111). Fuera de la cámara de vacío fue sometido

a un tratamiento consistente en varios pulidos mecánicos y un ataque final electroquímico. Los primeros se realizaron con polvos de alúmina de grosores decrecientes hasta  $0.3\mu\text{m}$ . Después de ellos, la superficie debe quedar en perfecto estado por inspección visual. A continuación se procedió al pulido electroquímico. Para ello, se preparó una solución con 40 ml de ácido fosfórico al 85%, 9 ml de agua destilada y 5 ml de ácido sulfúrico al 95%. La muestra actúa de ánodo en el centro de un cátodo consistente en una chapa de cobre policristalino enrollada formando un cilindro. Se aplica una diferencia de potencial entre 1.8 y 1.9 V durante 2 min, en el transcurso de los cuales la corriente se estabiliza en un valor límite, decreciendo desde su valor inicial según se reduce la rugosidad superficial por efecto del ataque.

Una vez dentro de la campana de UHV, la muestra fue sometida a varios ciclos de bombardeo con iones  $\text{Ar}^+$  con una energía de 600 eV, densidades de corriente típicas de  $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$  durante 10 min y subsiguiente recocido a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$  durante 2 min. Una ventaja importante del tratamiento electroquímico es que bastan unos pocos ciclos de bombardeo + calentamiento para que la muestra presente todos los signos de una buena limpieza y ordenamiento superficial: un patrón LEED con reflexiones finas y poco fondo difuso, ausencia de contaminantes en AES, terrazas planas de cientos de Angstroms de anchura separadas por escalones monoatómicos en imágenes de STM y curvas I-V de LEED reproducibles y comparables a las publicadas en la literatura [Tea81, Lin84, Pri98].

### Co(0001)

El cristal de Co(0001) presentó muchas más dificultades para su limpieza y ordenamiento por la presencia de la transición martensítica a  $422^\circ\text{C}$ , lo que limita la temperatura de recocido y obliga a tomar precauciones para conseguir una limpieza y ordenamiento aceptables de la superficie.

La muestra empleada fue un monocristal con forma de disco de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor, de pureza 4N y nominalmente orientado con una precisión de  $1^\circ$  respecto de la dirección cristalográfica (0001). Fue pulido con polvos de alúmina con un tamaño de grano de  $1\mu\text{m}$ . Tras su primera introducción en la cámara de vacío presentó contaminación por S, Cl, C y O en la región superficial, detectados por espectroscopía Auger. Tras varios ciclos de bombardeo con iones de  $\text{Ar}^+$  (energía entre 600 y 900 eV, densidad de corriente típica de  $5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) y recocido a una temperatura de  $310^\circ\text{C}$  durante unos 20 minutos, la muestra se presenta libre de contaminantes con excepción de carbono. Al mismo tiempo, comienza a mostrar un patrón LEED, si bien con reflexiones muy anchas y considerable intensidad de fondo entre ellas.

Con el fin de liberar la superficie de carbono, que presumiblemente es el responsable de la falta de orden superficial, se recurrió a una variante del procedimiento reseñado en la referencia [Ber76]. Consiste en la introducción de oxígeno en la cámara a una presión

de  $3 \times 10^{-8}$  mbar durante 10 minutos manteniendo la muestra a  $310^{\circ}\text{C}$ . Seguidamente se mantiene la temperatura otros 10 min después de evacuar el oxígeno y antes de enfriar la muestra hasta temperatura ambiente. De esta forma, el oxígeno reacciona con el carbono y se consigue que la concentración de éste en la región superficial disminuya hasta niveles aceptables. Se consideraron como tales relaciones menores que 1/200 entre las amplitudes pico a pico de las señales Auger correspondientes a las transiciones  $\text{C}_{270\text{eV}}$  y  $\text{Co}_{53\text{eV}}$ . Es de señalar que en las condiciones habituales, una señal Auger de carbono de esa intensidad está muy próxima al límite de detección del espectrómetro, la propia óptica de LEED, y puede estimarse la cantidad de carbono presente en la superficie en aproximadamente el 4% de una monocapa, siguiendo el procedimiento señalado en el apéndice A.4.2. La reducción de la presencia de contaminantes va acompañada de una mejora considerable del patrón de difracción: un estrechamiento de los haces difractados y una reducción de la intensidad del fondo. No se llegó nunca al nivel de calidad obtenido en la superficie  $\text{Cu}(111)$ ; sin embargo, fue posible la medida de intensidades hasta energías típicas de 370 eV, algo menores que las máximas medidas en el caso de la superficie  $\text{Cu}(111)$ .

### A.5.2 Deposición de películas

Todas las películas metálicas analizadas en este trabajo se depositaron por medio de evaporadores fabricados en el laboratorio. Éstos van montados en pasamuros de bridas de  $2\frac{3}{4}$ ". Se describe brevemente su funcionamiento a continuación.

Las películas de Co y Cu se depositaron por medio de dos evaporadores montados en sendas conexiones de un mismo pasamuros. En las otras dos conexiones se fijan los extremos de un filamento de W. El evaporador de Co consiste en una barra de este material de alta pureza mientras que el de Cu consta de varios hilos embutidos dentro de un recipiente cónico de chapa de Ta plegada. Polarizando el evaporador correspondiente con una tensión típica de 1 kV se produce su calentamiento por el bombardeo de los electrones procedentes del filamento. Las películas de Co y Cu se depositaron sobre el sustrato a temperatura ambiente y con ritmos del orden de 1 MC por minuto.

El evaporador de Pb va montado en un pasamuros propio y consiste en un recipiente de chapa de Ta que contiene un trozo de Pb. Está unido por un hilo de W a otra conexión del pasamuros. Haciendo pasar una corriente de unos 4.5 A se calienta resistivamente el filamento y, por contacto con éste, el recipiente con el Pb. Las evaporaciones de Pb se realizaron a un ritmo de aproximadamente 1 MC cada 30 min. Posteriormente, se calentó el sustrato hasta  $150^{\circ}\text{C}$  durante 1 min con el fin de favorecer el ordenamiento de la película de Pb.

Los evaporadores disponen de un obturador común montado en un pasamuros de rotación. Esto facilita el control del tiempo de evaporación al permitir interceptar a vo-



luntad los haces atómicos hasta que los evaporadores alcancen la estabilidad necesaria en su funcionamiento.

## A.6 Acrónimos

Se incluyen a continuación dos listas con los acrónimos utilizados en esta memoria. En la primera se encuentran los de uso más general en Física:

- **AF** Antiferromagnético.
- **AD** Analógico-digital.
- **BCC** Body Centered Cubic. Estructura cúbica centrada en el interior.
- **CCD** Charge Coupled Device. Dispositivo asociado a carga.
- **CEM** Corrected Effective Medium (Theory). (Teoría de) medio efectivo corregida.
- **CMA** Cylindrical Mirror Analyzer. Analizador de espejos cilíndricos.
- **DA** Digital-analógico.
- **DFT** Density Functional Theory. Teoría del funcional de la densidad.
- **EMT** Effective Medium Theory. Teoría de medio efectivo.
- **ES** Ehrlich y Schwoebel.
- **FCC** Face Centered Cubic. Estructura cúbica centrada en las caras.
- **FCT** Face Centered Tetragonal. Estructura tetragonal centrada en las caras.
- **FM** Ferromagnético.
- **GMR** Giant Magnetoresistance. Magnetorresistencia gigante.
- **HCP** Hexagonal Close-Packed. Estructura hexagonal compacta.
- **Mc** Montecarlo.
- **MC** Monocapa.
- **MR** Magnetorresistencia.
- **OMC** Oscillatory Magnetic Coupling. Acoplamiento magnético oscilatorio.

- **PMA** Perpendicular Magnetic Anisotropy. Anisotropía magnética perpendicular.
- **RFA** Retarding Field Analyzer. Analizador de campo retardante.
- **RKKY** Rudermann, Kittel, Kasuya y Yoshida.
- **TLEED** Tensor-LEED. LEED tensorial.
- **UHV** Ultra High Vacuum. Ultra alto vacío.

En la segunda lista se enumeran los nombres de las técnicas experimentales que se mencionan en esta memoria. Casi todas son técnicas de superficies. El número tan grande de ellas (hay que tener en cuenta que existen aún muchas más) quizá es un indicio de que ninguna es definitiva. De hecho, la solución a un problema dado en Física de Superficies muchas veces proviene de una combinación de varias técnicas, en la que se aprovechan las ventajas de cada una.

- **AES** Auger Electron Spectroscopy. Espectroscopía de electrones Auger.
- **AFM** Atomic Force Microscopy. Microscopía de fuerzas atómicas.
- **FIM** Field Ion Microscopy. Microscopía de iones por campo.
- **IPS** Inverse Photoemission Spectroscopy. Espectroscopía de fotoemisión inversa.
- **ISS** Ion Scattering Spectroscopy. Espectroscopía de dispersión de iones.
- **LEED** Low Energy Electron Diffraction. Difracción de electrones de pequeña energía.
- **MBE** Molecular Beam Epitaxy. Epitaxia por haces moleculares.
- **MEED** Medium Energy Electron Diffraction. Difracción de electrones de energía media.
- **NMR** Nuclear Magnetic Resonance. Resonancia magnética nuclear.
- **RHEED** Reflection High Energy Electron Diffraction. Difracción en reflexión de electrones de gran energía.
- **SEM** Scanning Electron Microscopy. Microscopía electrónica de barrido.
- **(S)EXAFS** (Surface) Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. Espectroscopía de la estructura fina extendida en el borde de absorción de rayos X (con sensibilidad a la superficie).

- **SMOKE** Surface Magneto-Optical Kerr Effect. Efecto Kerr magnetoóptico en superficies.
- **STM** Scanning Tunneling Microscopy. Microscopía de efecto túnel (de barrido).
- **STS** Scanning Tunneling Spectroscopy. Espectroscopía de efecto túnel (de barrido).
- **(S)XRD** (Surface) X-Ray Diffraction. Difracción de rayos X (sensible a la superficie).
- **TEAS** Thermal Energy Atom Scattering. Dispersión de átomos de energía térmica.
- **TEM** Transmission Electron Microscopy. Microscopía electrónica de transmisión.
- **VLEED** Vídeo-LEED. Medida de intensidades LEED por medio de vídeo.
- **XAS** X-ray Absorption Spectroscopy. Espectroscopía de absorción de rayos X.
- **XPD** X-ray Photoelectron Diffraction. Difracción de fotoelectrones emitidos por rayos X.



# Bibliografía

- [Arg89] C. ARGILE and G.E. RHEAD "Adsorbed layer and thin film growth modes monitored by Auger electron spectroscopy". *Surf. Sci. Rep.*, **10**, pp. 277-356 (1989).
- [Ber76] G.L.P. BERNING. "LEED studies on the (0001) surface of cobalt". *Surf. Sci.*, **61**, pp. 673-677 (1976).
- [Bay95] PETER BAYER. **Die Struktur epitaktischer Fe-Filme auf Cu(100): eine Untersuchung mittels Beugung langsamer Elektronen**. Tesis doctoral, Universidad de Erlangen-Nürnberg, 1995.
- [Cam95] J. CAMARERO. Comunicación personal.
- [Cam96] J. CAMARERO, T. GRAF, J.J. de MIGUEL, R. MIRANDA, W. KUCH, M. ZHARNIKOV, A. DITTSCHAR, C.M. SCHNEIDER and J. KIRSCHNER. "Surfactant-mediated modification of the magnetic properties of Co/Cu(111) thin films and superlattices". *Phys. Rev. Lett.*, **76** (23), pp. 4428-4431 (1996).
- [Dav76] LAWRENCE E. DAVIS, NOEL C. MacDONALD, PAUL W. PALMBERG, GERALD E. RIACH and ROLAND E. WEBER. **Handbook of Auger electron spectroscopy**, second edition. Physical Electronics Industries, Inc. USA, 1976.
- [deM89] J.J. de MIGUEL, A. CEBOLLADA, J.M. GALLEGO, S. FERRER, R. MIRANDA, C.M. SCHNEIDER, P. BRESSLER, J. GARBE, K. BETHKE and J. KIRSCHNER. "Characterization of the growth of thin ferromagnetic cobalt films on Cu(100)". *Surf. Sci.*, **211-212**, pp. 732-739 (1989).
- [Döl93] R. DÖLL, M. KOTTCKE and K. HEINZ. "Chemical substitution of surface atoms in structure determination by tensor low-energy electron diffraction". *Phys. Rev. B*, **48** (3), pp. 1973-1976 (1993).
- [Fig95b] JUAN de la FIGUERA BAYÓN. **Crecimiento de Co en Cu(111): morfología, estructura y dinámica en películas delgadas**. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1995.
- [Fig96] J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, G. KOSTKA, S. MÜLLER, C. OCAL R. MIRANDA and K. HEINZ. "Crystallography and morphology of the early stages of

the growth of Co/Cu(111) by LEED and STM". *Surf. Sci.*, **349**, pp. L139-L145 (1996).

- [Gem90] DETLEF von GEMÜNDEN. **Entwicklung und Anwendung eines computer-gesteuerten Video-Meßsystems für die Strukturanalyse an Oberflächen.** Tesis doctoral, Universidad de Erlangen-Nürnberg, 1990.
- [Hei95] KLAUS HEINZ. "LEED and DLEED as modern tools for quantitative surface structure determination". *Rep. Prog. Phys.*, **58**, pp. 637-704 (1995).
- [Ktk97] M. KOTTCKE and K. HEINZ. "A new approach to automated structure optimization in LEED intensity analysis". *Surf. Sci.* **376**, pp. 352-366 (1997).
- [Lin84] S.Å. LINDGREN, L. WALLDÉN, J. RUNDGREN and P. WESTRIN. "Low energy electron diffraction from Cu(111): subthreshold effect and energy-dependent inner potential; surface relaxation and metric distance between spectra". *Phys. Rev. B*, **29** (2), pp. 576-5881 (1984).
- [Löf94] U. LÖFFLER, K. DÖLLER, K. HEINZ and J.B. PENDRY. "Investigation of surface atom vibrations by tensor LEED". *Surf. Sci.*, **301**, pp. 346-352 (1994).
- [Vaz92] AMADEO LÓPEZ VÁZQUEZ de PARGA. **Caracterización estructural del crecimiento de siliciuros de hierro sobre Si(111) con microscopía de efecto túnel.** Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1992.
- [Mül96a] S. MÜLLER, G. KOSTKA, T. SCHÄFER, J. de la FIGUERA, J.E. PRIETO, C. OCAL, R. MIRANDA, K. HEINZ and K. MÜLLER. "The structure of Co films on Cu(111) up to 15 ML". *Surf. Sci.*, **352-354**, pp. 46-49 (1996).
- [Mül96b] STEFAN MÜLLER. **Präzisionsstrukturanalysen epitaktischer Metallsysteme.** Tesis doctoral, Universidad de Erlangen-Nürnberg, 1996.
- [Pen74] J.B. PENDRY. **Low energy electron diffraction.** Academic Press, London, 1974.
- [Pen80] J.B. PENDRY. "Reliability factors for LEED calculations". *J. Phys. C.*, **13**, pp. 937-944 (1980).
- [Pri98] J.E. PRIETO, Ch. RATH, S. MÜLLER, R. MIRANDA and K. HEINZ. "A structural analysis of the Co(0001) surface and the early stages of the epitaxial growth of Cu on it". *Surf. Sci.*, **401** pp. 248-260 (1998).
- [Prk71] R.L. PARK, J.E. HOUSTON and D.G. SCHREINER. "The LEED instrument response function". *Rev. Sci. Instrum.*, **42** (1), pp. 60-65 (1971).
- [Rou86] P.J. ROUS, J.B. PENDRY, D.K. SALDIN, K. HEINZ, K. MÜLLER and N. BICKEL. "Tensor LEED: a technique for high-speed surface-structure determination". *Phys. Rev. Lett.*, **57** (23), pp. 2951-2954 (1986).

- [Rou89] P.J. ROUS and J.B. PENDRY. "The theory of tensor LEED". *Surf. Sci.*, **219** pp. 355-372 (1989). "Applications of tensor LEED". *Surf. Sci.*, **219** pp. 373-394 (1989).
- [Rou92] P.J. ROUS. "The Tensor LEED approximation and surface crystallography by low-energy electron diffraction". *Prog. Surface Sci.*, **39** pp. 3-63 (1992).
- [Sea79] M.P. SEAH and W.A. DENCH. "Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids". *Surf. and Interf. Analysis*, **1** (1), pp. 2-11 (1979).
- [Scf96] THOMAS SCHÄFER. **LEED-Intensitätsanalyse epitaktischer Kobaltfilme auf Kupfer(111)**. Trabajo de licenciatura, Universidad de Erlangen-Nürnberg, 1996.
- [Scm92] A.K. SCHMID and J. KIRSCHNER. "In situ observation of epitaxial growth of Co thin films on Cu(100)" *Ultramicroscopy*, **42-44**, pp. 483-489 (1992).
- [Tea81] S.P. TEAR, K. RÖLL and M. PUFFTON. "A comparison of reliability (R) factors in a LEED structural analysis of the copper (111) surface". *J. Phys. C.*, **14**, pp. 3297-3311 (1981).
- [VHo77] M.A. VAN HOVE, S.Y. TONG, M.H. ELCONIN. "Surface structure refinements of 2H-MoS<sub>2</sub>, 2H-NbSe<sub>2</sub> and W(100)p(2×1)-O via new reliability factors for surface crystallography". *Surf. Sci.*, **64** pp. 85-95 (1977).
- [VHo79] M.A. VAN HOVE and S.Y. TONG. **Surface Crystallography by LEED**. Springer Ser. in Chem. Phys., Vol. 2, Springer, Berlin, 1979.
- [Wed95] H. WEDLER and K. HEINZ. *Vakuum i. Forsch. u. Praxis* **7**, p. 107 (1995).
- [Zan77] E. ZANAZZI and F. JONA. "A reliability factor for surface structure determinations by low energy electron diffraction". *Surf. Sci.*, **62** pp. 61-80 (1977).
- [Zeg90] D.M. ZEGLINSKI, D.F. OGLETREE, T.P. BEEBE, Jr., R.Q. HWANG, G.A. SOMORJAI and M.B. SALMERON. "An ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope for surface science studies". *Rev. Sci. Instrum.*, **61** (12) pp. 3769-3774 (1990).





# Índice de Figuras

1.1	Medidas de magnetorresistencia en superredes Fe/Cr(100)	10
1.2	Dispersión dependiente del espín en intercaras magnéticas	11
1.3	Acoplamiento magnético oscilatorio y fenómeno de "aliasing"	12
1.4	Vectores extremales en la superficie de Fermi del cobre	12
1.5	Señal SMOKE durante el crecimiento epitáxico Fe/Cu(100)	13
1.6	Esquema de funcionamiento de un STM	22
2.1	Imágenes de STM de 0.6 y 5 MC de Co/Cu(111) con perfil e histograma.	32
2.2	Curvas I-V LEED de películas de Co sobre Cu(111)	36
2.3	Modelo de bolas: película de 1.5 MC Co / Cu(111)	38
2.4	Ajuste LEED: curvas I-V experimentales y teóricas de 1.5 MC Co/Cu(111)	39
2.5	Modelo de bolas: película de 5 MC de Co sobre Cu(111)	44
2.6	Ajuste LEED: curvas I-V experimentales y teóricas de 5 MC Co/Cu(111)	45
2.7	Modelo de distribución de alturas en la película de 5 MC Co/Cu(111)	46
2.8	Ajuste LEED: curvas I-V experimentales y teóricas de 2 MC Co/Cu(111) y 3 MC Co/Cu(111)	48
2.9	Modelo de dominios presentes en las películas de 2 y 3 MC de Co/Cu(111)	49
2.10	Curvas I-V LEED de bicapas Cu/Co/Cu(111)	52
2.11	Modelo de bolas: bicapa 3MC Co/1.5 MC Co/Cu(111)	55
2.12	Ajuste LEED: curvas I-V experimentales y teóricas de la bicapa 3 MC Cu /1.5 MC Co/Cu(111)	56
2.13	Imágenes de STM de una bicapa 3 MC Cu/1.3 MC Co/Cu(111)	57
2.14	Imagen de STM de una bicapa 3 MC Cu/1.3 MC Co/Cu(111) con dos zonas extraídas en las que se aprecian dislocaciones	58
2.15	Modelo: posibles apilamientos en la película 2 MC Cu/5 MC Co/Cu(111)	60
2.16	Modelo de bolas: dos dominios FCC maclados	62
2.17	Ajuste LEED: curvas experimentales y teóricas para una bicapa 2MC Cu / 5MC Co / Cu(111)	63
2.18	Imagen de túnel de una bicapa 2 MC Cu/4.5 MC Co/Cu(111)	64
3.1	Imagen de STM de Co(0001) con perfil	80

3.2	Ajuste LEED: curvas experimentales y teóricas de Co(0001) . . . . .	81
3.3	Evolución de señales Auger durante el crecimiento Cu/Co(0001) . . . . .	83
3.4	Evolución del cociente de señales Auger durante el crecimiento Cu/Co(0001) . . . . .	84
3.5	Evolución y ajustes de curvas I-V LEED de la reflexión (10) en el cre- cimiento Cu/Co(0001) . . . . .	88
3.6	Evolución y ajustes de curvas I-V LEED de la reflexión (11) en el cre- cimiento Cu/Co(0001) . . . . .	89
3.7	Imagen de STM de 0.4 MC Cu/Co(0001) con perfil . . . . .	90
3.8	Imagen de STM de 0.8 MC Cu/Co(0001) con perfil . . . . .	91
3.9	Imagen de STM de 1.25 MC Cu/Co(0001) con perfil . . . . .	96
4.1	Imágenes STM de dos fases de adsorción en Pb/Cu(111) . . . . .	106
4.2	Evolución de señales Auger durante el crecimiento Pb/Cu(111) . . . . .	108
4.3	Imagen STM de más de 1 MC de Pb sobre Cu(111) . . . . .	110
4.4	Modelo de la superficie (4×4)Pb/Cu(111). Vista desde arriba. . . . .	112
4.5	Curvas LEED I-V experimentales y teóricas de (4×4)Pb/Cu(111) . . . . .	115
4.6	Modelo de la superficie (4×4)Pb/Cu(111). Vista lateral . . . . .	116
4.7	Vista lateral del modelo de (4×4)Pb/Cu(111) con numeración de los átomos . . . . .	117
4.8	Señales Auger de la superficie (4×4)Pb/Cu(111) y de una película de 7 MC de Co crecida sobre ella . . . . .	121
4.9	Patrones LEED de las superficies (4×4)Pb/Cu(111) y 7MC Co/(4×4)Pb/Cu(111) . . . . .	122
4.10	Imágenes STM con resolución atómica: 2.7 MC Co/(4×4)Pb/Cu(111) y 0.6 MC Cu/(4×4)Pb/Cu(111) . . . . .	123
4.11	Imagen STM de 0.3 MC de Co sobre Pb/Cu(111) . . . . .	124
4.12	Imágenes STM de 0.8 y 1.3 MC de Co sobre Pb/Cu(111) . . . . .	126
4.13	Imágenes STM de 1.6 y 2.7 MC de Co sobre Pb/Cu(111) . . . . .	128
4.14	Evolución de curvas I-V en Co/Pb/Cu(111) . . . . .	130
4.15	Fracciones HCP y valores $R_p$ de ajustes a Co/Cu(111) y Co/Pb/Cu(111) con combinaciones lineales . . . . .	135
4.16	Curvas LEED I-V experimentales y teóricas de 3MC Co/(4×4)Pb/Cu(111) . . . . .	137
4.17	Imágenes STM de bicapas Cu/Co depositadas sobre Pb/Cu(111) . . . . .	139
4.18	Evolución de curvas I-V en bicapas Cu/Co/Pb/Cu(111) . . . . .	141
4.19	Curvas LEED I-V experimentales y teóricas de 3MC Cu/2.7MC Co/(4×4)Pb/Cu(111) . . . . .	143
4.20	Imágenes STM de 0.6 MC de Cu depositadas sobre Cu(111) . . . . .	147

4.21 Imagen STM de 0.6 MC de Cu depositadas sobre una terraza grande de Cu(111) . . . . .	148
4.22 Imagen STM de 5 MC de Cu depositadas sobre Cu(111) . . . . .	150
4.23 Imagen y perfil STM de 0.4 MC de Cu depositadas sobre Pb/Cu(111) .	151
4.24 Imágenes STM de 0.6 MC y 5 MC de Cu depositadas sobre Pb/Cu(111)	152
4.25 Imágenes STM de 0.4 MC Cu/Pb/Cu(111) antes y después del recocido a 500 K . . . . .	153
4.26 Imágenes STM de 5 MC Cu/Pb/Cu(111) antes y después del recocido a 500 K . . . . .	154
4.27 Esquemas de barreras $E_s$ y $E_{ES}$ en superficies (111) y (100) . . . . .	156
4.28 Procesos esquemáticos de difusión con surfactante . . . . .	161
4.29 Descenso esquemático de un escalón con surfactante . . . . .	163
A.1 Sistema experimental . . . . .	179
A.2 Montaje experimental de Vídeo-LEED . . . . .	181
A.3 Señales MEED durante el crecimiento Co/Cu(111) con y sin Pb como surfactante . . . . .	194
A.4 Cocientes Auger durante el crecimiento Co/Cu(111) con y sin Pb como surfactante . . . . .	195



# Índice de Tablas

2.1	Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED para la película de 1.5 MC de Co sobre Cu(111). . . . .	38
2.2	Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED para la película 5 MC Co/Cu(111). . . . .	43
2.3	Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED para la película 2 MC Co/Cu(111). . . . .	47
2.4	Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED de la película 3 MC Co/Cu(111). . . . .	47
2.5	Dependencia de la fracción cubierta por Cu y de la fracción HCP en películas Co/Cu(111) desglosada por niveles . . . . .	48
2.6	Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED para la bicapa de 3 MC de Cu sobre 1.5 MC de Co sobre Cu(111). . . .	54
2.7	Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED para la bicapa de 2 MC de Cu sobre 5 MC de Co sobre Cu(111). . . . .	61
3.1	Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED de Co(0001). . . . .	82
3.2	Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED de la película de 0.8 MC Cu/Co(0001). . . . .	92
3.3	Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED para la película de 2.7 MC de Cu sobre Co(0001). . . . .	94
3.4	Parámetros estructurales obtenidos del ajuste de las curvas I-V de LEED para la película de 1.25 MC de Cu sobre Co(0001). . . . .	97
4.1	Parámetros estructurales en Pb/Cu(111) . . . . .	117
4.2	Parámetros de ajustes por combinaciones lineales a Co/Cu(111) y Co/(4×4)Pb/Cu(111) . . . . .	134
4.3	Parámetros estructurales en 7 MC Co/Pb/Cu(111) . . . . .	136
4.4	Parámetros de ajustes por combinaciones lineales a bicapas Cu/Co/(4×4)Pb/Cu(111) . . . . .	143



# Lista de publicaciones

## Publicaciones relacionadas con este trabajo:

- S. Müller, J.E. Prieto, C. Rath, L. Hammer, R. Miranda and K. Heinz. "Surfactant induced surface restructuring:  $(4\times 4)$ -Pb/Cu(111)". *Journal of Physics*, en preparación.
- J. Camarero, J. Ferrón, V. Cros, L. Gómez, A.L. Vázquez de Parga, J.M. Gallego, J.E. Prieto, J.J. de Miguel and R. Miranda. "Atomistic mechanism of surfactant-assisted epitaxial growth". *Phys. Rev. Lett.*, **81** (4), pp. 850–853 (1998).
- J.E. Prieto, Ch. Rath, S. Müller, R. Miranda and K. Heinz. "A structural analysis of the Co(0001) surface and the early stages of the epitaxial growth of Cu on it". *Surf. Sci.*, **401** pp. 248–260 (1998).
- Ch. Rath, J.E. Prieto, S. Müller, R. Miranda and K. Heinz. "Hcp-to-fcc stacking switch in thin cobalt films induced by Cu capping". *Phys. Rev. B*, **55** (16), pp. 10791–10799 (1997).
- J. de la Figuera, J.E. Prieto, G. Kostka, S. Müller, C. Ocal R. Miranda and K. Heinz. "Crystallography and morphology of the early stages of the growth of Co/Cu(111) by LEED and STM". *Surf. Sci.*, **349**, pp. L139–L145 (1996).

## Otras publicaciones:

- S. Müller, G. Kostka, T. Schäfer, J. de la Figuera, J.E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda, K. Heinz and K. Müller. "The structure of Co films on Cu(111) up to 15 ML". *Surf. Sci.*, **352-354**, pp. 46–49 (1996).
- J. de la Figuera, M.A. Huerta-Garnica, J.E. Prieto, C. Ocal and R. Miranda. "Fabrication of magnetic quantum wires by step-flow growth of cobalt on copper surfaces". *Appl. Phys. Lett.*, **66** (8), pp. 1006–1008 (1995).
- J. de la Figuera, J.E. Prieto, C. Ocal and R. Miranda. "Creation and motion of vacancy island on solid surfaces: a direct view". *Solid State Comm.*, **89** (9), pp. 815–818 (1994).

- J. de la Figuera, J.E. Prieto, C. Ocal and R. Miranda. "The growth of cobalt/copper epitaxial layers and its relationship to the oscillatory magnetic coupling". *New Trends in Magnetism, Magnetic Materials and Their Applications*, pp. 141–149. Ed. J. L. Morán-López and J. M. Sanchez. Plenum Press, New York (1994).
- J. de la Figuera, J. E. Prieto, C. Ocal and R. Miranda. "Scanning-tunneling-microscopy study of the growth of cobalt on Cu(111)". *Phys. Rev. B*, **47** (19), pp. 13043–13046 (1993).
- A.L. Vázquez de Parga, J. de la Figuera, J.E. Prieto, C. Ocal and R. Miranda. "Surface structure of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> epitaxially grown on Si(111)". *Appl. Phys. A* **57**, pp. 477–482 (1993).
- J.L. Martínez-Albertos, J. Camarero, J.M. García, C.J. Pastor, J.M. Gallego, C. Limones, J.E. Prieto, A.L. Vázquez de Parga, J. de la Figuera, C. Ocal and R. Miranda. "A Structural characterization of the buffer layer for growth of magnetically coupled Co/Cu superlattices". *J. Magn. Magn. Mat.* **121**, pp. 20–23 (1993).



# Agradecimientos

Es una verdadera obligación escribir esta sección, tradicionalmente la más leída de las tesis doctorales, pues es evidente que una labor como ésta, que se desarrolla a lo largo de varios años, requiere la colaboración de muchas personas en diferentes ámbitos. Intentaré expresar en unas pocas palabras lo mucho que este trabajo les debe.

En primer lugar, naturalmente, va el jefe. A Rodolfo Miranda, director de este trabajo, quiero agradecerle su apoyo, todo lo que de él he aprendido y el optimismo que transmite permanentemente para que vaya "todo positivo". Muchas gracias por haberme dado la confianza necesaria para completar esta tarea.

Con y de Juan de la Figuera he aprendido a manejarme en un laboratorio de investigación, además de mucha Física, bastante informática y muchas cosas más. Aparte de ésto, he podido sentir su amistad y apoyo en todo momento, incluso desde la lejanía.

Gracias a Carmen Ocal, que me propuso empezar con todo esto de la Física de Superficies y el ultra alto vacío.

Bei Prof. Dr. Klaus Heinz und seiner Arbeitsgruppe in Erlangen möchte ich mich besonders herzlich bedanken. Sein wissenschaftlicher Sachverstand sowie auch seine menschliche Nähe haben mich sehr beeindruckt. Die enge Zusammenarbeit mit Dr. Christoph Rath und Dr. Stefan Müller war entscheidend für den Erfolg des Projekts und hat sich zu einer echten Freundschaft entwickelt. Ohne Zweifel zähle ich meine Aufenthalte in Erlangen sowie die der Erlanger in Madrid zu den besten Zeitabschnitten meiner Promotion.

Gracias a todos los miembros del Laboratorio de Superficies durante este tiempo, en particular a mis compañeros de promoción Julio, Pili y Oscar y "asimilados" y compañeros de despacho en los últimos tiempos Arántzazu y José Luis, por su apoyo y amistad. Gracias también a todos los colegas del Departamento, dispuestos a echar una mano siempre que ha sido necesario. Por supuesto, el trabajo de los técnicos del C-III es indispensable para realizar cualquier labor experimental. Gracias en particular a José, Andrés y José Luis. Y qué decir de Elsa cuando se trata de resolver cualquier problema administrativo.

Por último, debo dar gracias a Silvia por su apoyo incondicional y pedirle perdón por tantas horas que he dedicado a esta tarea. Asimismo, agradezco a mis padres

su ayuda y comprensión a lo largo de estos años. Gracias también a mi hermano y M<sup>a</sup> Jesús, y a la familia de Silvia, que también es la mía.

En otro orden de cosas, agradezco a la Universidad Autónoma de Madrid y a la Comunidad de Madrid la financiación aportada en distintos períodos a lo largo de este trabajo.

Reunido el tribunal que suscribe en el día  
de la fecha, acordó calificar la presente Tesis  
doctoral con SOBRESALIENTE CUM LAUDE POR UNANIMIDAD

MADRID, a 9 de Diciembre de 1998



Jm Rojas

